

На правах рукописи

КОЛОСОВ ПЕТР ВЛАДИМИРОВИЧ

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПРОДУКТОВ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ,
ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ИСХОДНОЙ ДРЕВЕСИНЫ И ОБРАБОТАННОЙ
РЕАГЕНТАМИ

05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы
дерева; химия древесины

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Красноярск 2008

Работа выполнена на кафедре органической химии ГОУ ВПО «Алтайского государственного университета», г. Барнаул

Научный руководитель:

Доктор химических наук, профессор Базарнова Наталья Григорьевна

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор Рубчевская Людмила Петровна

Доктор химических наук, профессор Гоготов Алексей Федорович

Ведущая организация: Институт химии и химической технологии СО РАН

Защита диссертации состоится 30 декабря 2008 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.253.01 ГОУ ВПО «Сибирский государственный технологический университет» по адресу: 660049, г. Красноярск, пр. Мира, 82.

Отзывы (в двух экземплярах с заверенными подписями) просим направлять ученому секретарю диссертационного совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Сибирского государственного технологического университета.

Автореферат разослан _____

Ученый секретарь диссертационного совета

Исаева Е.В.

Общая характеристика работы¹

Актуальность темы. 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.

В связи с вышеизложенным, **цель исследования** – изучение химических превращений древесины, предварительно обработанной

¹ Автор выражает особую благодарность к.х.н. Маркину В.И. за активное участие в постановке целей и задач исследования и обсуждении результатов

делигнифицирующей смесью $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ и формальдегидом с последующим карбоксиметилированием, и продуктов карбоксиметилирования, модифицированных сшивающими реагентами (формальдегид, малеиновый и фталевый ангидриды), для получения высокомолекулярных карбоксиметилированных производных.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Разработать условия предварительной обработки древесины делигнифицирующей смесью $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.
2. Установить закономерности взаимодействия древесины с раствором формальдегида в кислой и щелочной средах, химический состав и свойства продуктов карбоксиметилирования, полученных из нее.
3. Изучить реакцию карбоксиметилированных производных древесины с фталевым и малеиновым ангидридами, состав и свойства образующихся продуктов.
4. Методами турбидиметрического титрования, вискозиметрии, и термомеханической спектроскопии исследовать молекулярно-массовые характеристики продуктов карбоксиметилирования древесины и выделенной из нее карбоксиметилцеллюлозы.
5. Определить закономерности влияния обработок формальдегидом, фталевым и малеиновым ангидридами на сорбционные свойства полученных продуктов по отношению к ионам Fe(III) , Cr(VI) .

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

Впервые получены продукты карбоксиметилирования из древесины, предварительно обработанной делигнифицирующей смесью $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, с высокими вязкостными характеристиками и содержанием КМЦ.

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.

Практическая значимость. Развиваемые в данной работе подходы к предварительной обработке древесины могут оказаться полезными при осуществлении других химических реакций, проводимых с целью получения высокомолекулярных композиций.

Продукты карбоксиметилирования, полученные из древесины предварительно обработанной смесью $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 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).

Положения, выносимые на защиту:

1. Продукты химической переработки древесины с более высокими: степенью полимеризации и содержанием карбоксиметильных групп, полученных за счет предварительной обработки древесины смесью $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ с последующим карбоксиметилированием.
2. Реакции основных компонентов древесины с формальдегидом, карбоксиметилированных производных с фталевым и малеиновым ангидридами сопровождаются образованием высокомолекулярных продуктов.
3. Высокомолекулярные полимерные композиции, полученные из древесины и формальдегида; карбоксиметилированной древесины и фталевого или малеинового ангидридов, проявляют повышенную сорбционную емкость по отношению к Fe(III), Cr(VI), нефти.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы изложены в 12 публикациях, из них две статьи в журналах рекомендованных ВАК. Материалы диссертации докладывались на международной научной конференции «Актуальные проблемы химии и физики полимеров» (Ташкент, 2006), III Всероссийской конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (Барнаул, 2007), общероссийской с международным участием научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2007), научно-практических конференциях «Молодежь – Барнаулу» (Барнаул 2006, 2007), XXXIV научной конференции студентов, магистрантов, аспирантов и учащихся лицейных классов (Барнаул, 2007), научно-технической конференции «Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение» (Владимир, 2007), 3-ей Европейской конференции по модифицированию древесины (3rd European Conference on Wood Modification Cardiff UK, 2007), Третьей Всероссийской научно-технической Интернет-конференции «Современные проблемы экологии и безопасности» (Тула, 2007).

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 157 страницах, содержит 29 рисунков, 41 таблицу и состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы, включающего 122 наименования.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертации.

В первой главе – литературном обзоре – приведены сведения о способах предварительной обработки древесины и методах последующего карбоксиметилирования.

Во второй главе – экспериментальной части – описаны характеристики исходной древесины, используемых реагентов, способы получения и анализа продуктов карбоксиметилирования древесины химическими и физико-химическими методами, методики выделения модифицированной целлюлозы из модифицированной древесины и определения ее молекулярно-массовых характеристик методами вискозиметрии, турбидиметрического титрования, термомеханической спектроскопии, методики определения сорбционных характеристик.

В третьей, четвертой и пятой главах – обсуждении результатов – описаны способы предварительных обработок древесины смесью « $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ » и формальдегидом, а также способы обработок карбоксиметилированной древесины фталевым и малеиновым ангидридами, описаны молекулярно-массовые характеристики полученных продуктов, а также показана их сорбционная активность по отношению к Fe(III) , Cr(VI) , нефти.

Влияние условий предварительной обработки древесины осины смесью $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ на свойства древесины и продуктов ее карбоксиметилирования

Ранее показано, что при карбоксиметилировании лимитирующей является стадия диффузии реагента к реакционным центрам структурных компонентов клеточной стенки древесины. Стадия предварительной обработки является необходимой для получения продуктов с максимальным содержанием карбоксиметильных групп. На этой стадии происходит увеличение доступности реакционноспособных групп за счет значительной деструкции лигноуглеводных, межмолекулярных связей, а также деструкция макромолекул компонентов. В результате получают продукты, образующие низковязкие растворы, что снижает область их практического использования.

Для получения продуктов с наименее деструктированными компонентами предлагается провести предварительную обработку растительного сырья смесью $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при $100\text{ }^\circ\text{C}$, с содержанием уксусной кислоты 24,5 %, пероксида водорода – 6,4 %, серной кислоты – 2 %.

В качестве объекта исследования использованы воздушно-сухие опилки древесины осины *Populus tremula* (фракция 0,315–0,635 мм), с содержанием целлюлозы 45 %, лигнина 22 % и опилки древесины сосны *Pinus Silvestris* (0,315–0,635 мм), с содержанием целлюлозы 49 %, лигнина 27 %.

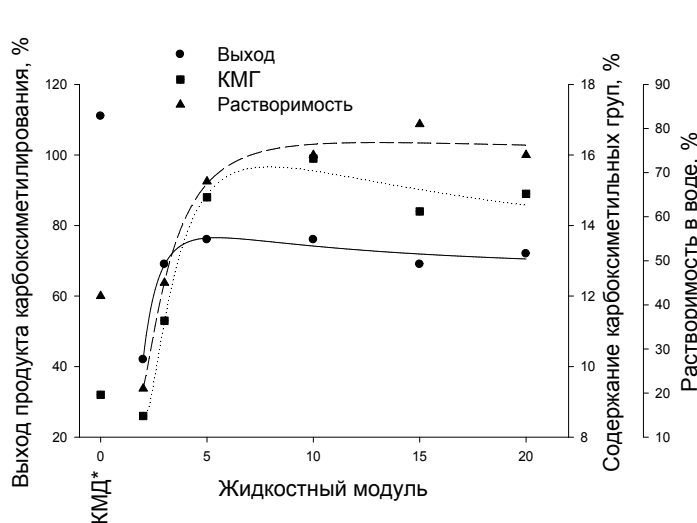
При обработке древесины делигнифицирующей смесью, выход твердого продукта, содержание в нем целлюлозы и лигнина изменяются в зависимости от величины жидкостного модуля (отношение объема жидкой

фазы к массе твердой ЖМ, мл/г), причем для древесины сосны закономерности аналогичны (таблица 1). При увеличении продолжительности обработки до 60 мин происходит, очевидно, дополнительная деструкция гемицеллюлоз и лигнина.

Таблица 1 – Влияние жидкостного модуля на выход и состав продукта делигнификации древесины осины после предобработки смесью $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ (продолжительность обработки 15 мин, температура 100 °С)

Жидкостный модуль	Выход**, % $\Delta\pm 1$	Целлюлоза, % $\Delta\pm 1$	Лигнин, % $\Delta\pm 1$
2	71	63	11
3	65	67	18
5	58	67	20
5*	54	80	8
10	58	72	10
15	59	72	12
20	59	78	14

* – продолжительность предварительной обработки 60 мин, ** – под выходом понимается отношение массы полученного продукта к массе исходной навески



Выход продуктов карбоксиметилирования, растворимость в воде, содержание КМГ зависят от величины ЖМ, взятого для обработки (рисунок 1).

Рисунок 1 – Влияние жидкостного модуля предварительной обработки смесью $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ на свойства карбоксиметильных производных древесины осины (КМД* – 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.

Сравнительный анализ свойств продуктов карбоксиметилирования, полученных из образцов исходной древесины и предварительно

обработанных смесью с ЖМ=5 (таблица 2), показал, что из предварительно делигнифицированных образцов получают более высоковязкие и, следовательно, менее деструктурированные продукты.

Таблица 2 – Влияние продолжительности карбоксиметилирования древесины осины на свойства продуктов (предварительная обработка: ЖМ – 5, τ – 60 мин, T – 100 °С; щелочная обработка: τ – 2 ч., T – 60°С; карбоксиметилирование: 60 °С)

τ , мин	Выход, % $\Delta \pm 1$	Содержание КМГ, % $\Delta \pm 0,6$	Растворимость в воде, % $\Delta \pm 1$	$\eta_{отн}$ (6 % NaOH) $\Delta \pm 0,01$	СП* $\Delta \pm 20$
15	63	11,9	50	1,50	1920
30	58	12,5	54	1,50	1850
60	66	12,9	56	1,45	1820
60**	–	9,2	–	1,11	830
90	73	14,8	68	1,43	1510
120	55	10,1	75	1,31	–

τ – продолжительность, T – температура, $\eta_{отн}$ – относительная вязкость, $\eta_{характ}$ – характеристическая вязкость, СП* – условная СП, ** – образец предварительно неделигнифицирован, – – нет данных

Карбоксиметилирование при более низкой температуре сопровождается образованием продуктов с более высокими СП и соответственно вязкостными характеристиками их щелочных растворов (таблица 3).

Таблица 3 – Влияние температуры карбоксиметилирования (T , °С) древесины осины на свойства продуктов (предварительная обработка: ЖМ – 5, τ – 60 мин, T – 100 °С; щелочная обработка: τ – 2 ч., T – 60°С; карбоксиметилирование: τ – 1 ч)

T , °С	Выход, % $\Delta \pm 1$	Содержание КМГ, % $\Delta \pm 0,6$	Растворимость в воде, % $\Delta \pm 1$	$\eta_{отн}$ (6 % NaOH) $\Delta \pm 0,01$	СП* $\Delta \pm 20$
25	50	10,3	44	1,38	2100
40	53	12,4	52	1,45	1940
60	66	12,9	56	1,28	1820
80	55	10,8	66	1,09	1750

τ – продолжительность, T – температура, $\eta_{отн}$ – относительная вязкость, $\eta_{характ}$ – характеристическая вязкость, *СП – условная СП

Дифференциальные кривые ММР растворимой в кадоксене части образца древесины (41 %) после предобработки и образца выделенной из нее целлюлозы (рисунок 2) показывают, что оба образца сильно неоднородны по фракционному составу. После карбоксиметилирования происходит

значительное повышение однородности КМД и выделенной из нее КМЦ (рисунок 3).

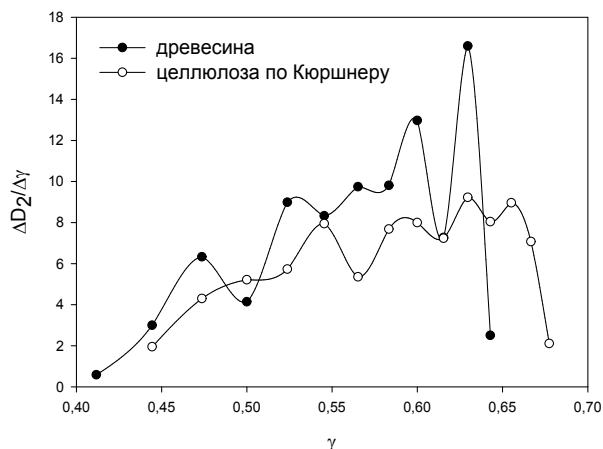


Рисунок 2 – Дифференциальные кривые ММР образцов древесины после предобработки (ЖМ-3, 15 мин) и выделенной из нее целлюлозы

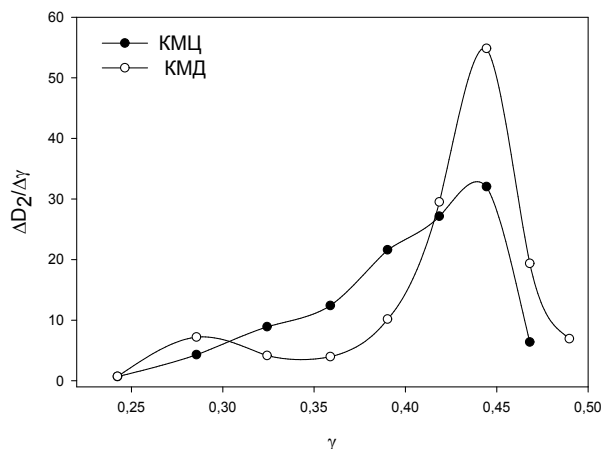


Рисунок 3 – Дифференциальные кривые ММР образца КМД после предобработки (ЖМ-3, 15 мин) и выделенного из нее образца КМЦ

Однородность образцов КМД значительно зависит от величины ЖМ (рисунок 4) и продолжительности предобработки (рисунок 5) исходной древесины делигнифицирующей смесью перед карбоксиметилированием.

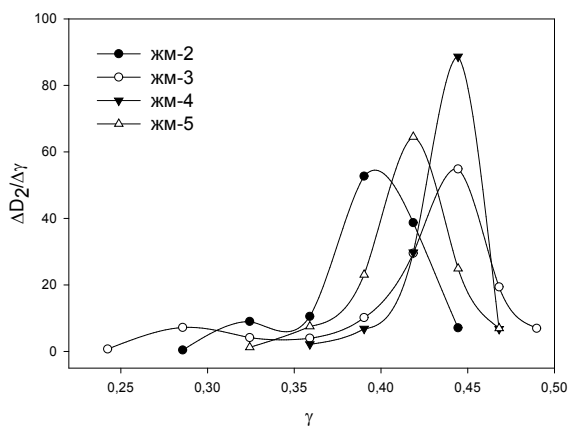


Рисунок 4 – Дифференциальные кривые ММР образцов КМД в зависимости от ЖМ при продолжительности предобработки 15 мин

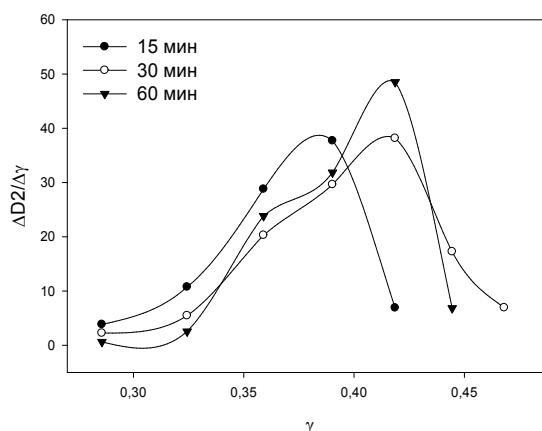


Рисунок 5 – Дифференциальные кривые ММР образцов КМД в зависимости от продолжительности реакции карбоксиметилирования для ЖМ=5

Карбоксиметилирование при различных температурах сопровождается образованием продуктов с различными молекулярно-массовыми характеристиками довольно однородными по молекулярному составу (рисунок 6).

Наиболее однородные по ММР образцы КМД получают при ЖМ=5 и на их ММР практически не влияют продолжительность делигнификации, температура и продолжительность карбоксиметилирования.

Таким образом, предварительная обработка древесины смесью $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ с последующим карбоксиметилированием приводит к образованию более высокомолекулярных, однородных по ММР продуктов.

Обработка древесины формальдегидом

Известно, что обработка реагентами целлюлозы (формальдегид, фталевый, малеиновый ангидриды), приводит к образованию высокомолекулярных композиций с трехмерной сетчатой структурой.

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

Наиболее оптимальными по свойствам (относительная вязкость 1,17) получают продукты карбоксиметилирования из предварительно обработанной исходной древесины сосны раствором формальдегида при соотношении $v_{\text{CH}_2\text{O}} : v_{\text{OH}} = 1:1$ (таблица 4).

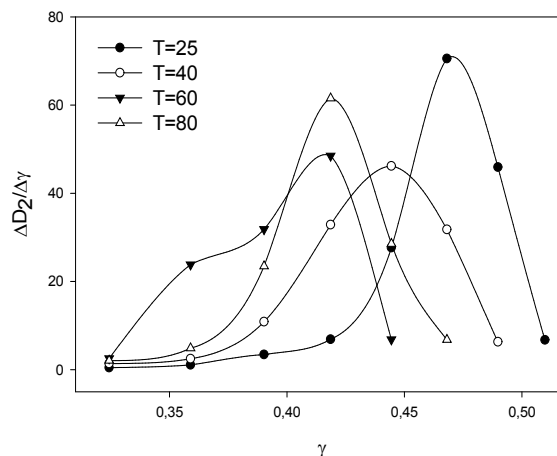


Рисунок 6 – Дифференциальные кривые ММР образцов КМД после предобработки (ЖМ-5, 60 мин) в зависимости от температуры карбоксиметилирования

Таблица 4 – Свойства продуктов карбоксиметилирования древесины сосны, предварительно обработанной 30 %-м водным раствором формальдегида в кислой среде

Соотношение $v_{CH_2O} : v_{OH}$	Содержание КМГ, % $\Delta \pm 0,6$	Раствори- мость, % $\Delta \pm 1$	Выход, %		$\eta_{отн}$ (6 % NaOH) $\Delta \pm 0,02$
			после обработки формальдеги дом	после карбокси- метилирования	
КМД*	10,2	42	–	117	1,04
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
1 : 1**	6,0	–	93		1,01
5 : 1	21,4	33	126	125	1,18

* – карбоксиметилированная древесина сосны, без обработки формальдегидом, ** продукт карбоксиметилирования древесины сосны, обработанный раствором формальдегида

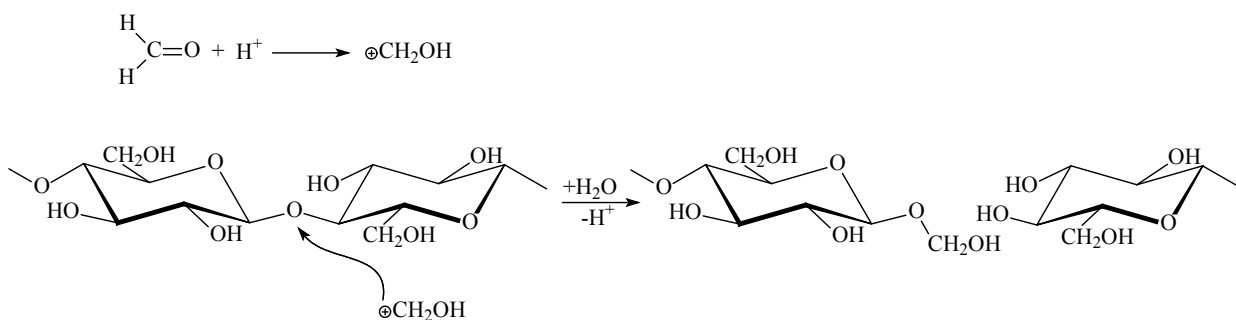
Известно, что при термической обработке высокомолекулярных продуктов, содержащих функциональные группы, взаимодействующие с выделением воды, происходит их дополнительное сшивание. Древесину, предварительно обработанную формальдегидом, нагревали при 105 °С в течение 30–90 мин, подвергали карбоксиметилированию и выделяли из нее КМЦ 15 %-ой надуксусной кислотой в течение 15 мин (таблица 5).

Таблица 5 – Свойства КМЦ выделенной из образцов древесины, обработанных 30 %-м водным раствором формальдегида в кислой среде, подвергнутых термообработке и карбоксиметилированию

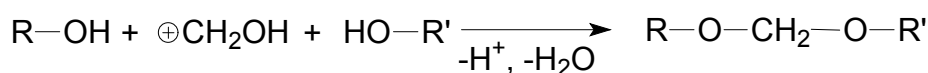
Продолжительность термической обработки, мин	Выход, % $\Delta \pm 1$	Содержание КМГ, % $\Delta \pm 0,6$	СП, $\Delta \pm 20$
30	36	7,5	1880
60	51	4,7	1420
90	61	4,5	1720
–*	57	5,6	380
–**	57	4,7	800

* КМЦ из образца древесины, обработанного формальдегидом и карбоксиметилированного, ** КМЦ из образца карбоксиметилированной древесины

Обработка формальдегидом образца древесины сосны с последующим карбоксиметилированием приводит к значительному снижению СП выделенной из него КМЦ, что свидетельствует о процессе деструкции макромолекул целлюлозы.



Нагревание древесины, предварительно обработанной формальдегидом и подвергнутой карбоксиметилированию, сопровождается значительным повышением СП, выделенной из нее КМЦ (таблица 5), что свидетельствует о протекании химической сшивки между макромолекулами компонентов КМД.



Известно, что обработка формальдегидом возможна как в кислой, так и в щелочной средах, при этом в кислой среде реакция идет преимущественно по целлюлозе, а в щелочной – по ароматическим кольцам лигнина.

Древесину сосны, предварительно обработанную формальдегидом в щелочной среде при различном мольном соотношении ($\text{CH}_2\text{O} : \text{OH}_{\text{др}}$), подвергли карбоксиметилированию (таблица 6).

Таблица 6 – Свойства продуктов карбоксиметилирования древесины сосны, предварительно обработанной 30 %-м водным раствором формальдегида в щелочной среде

Соотношение $\nu_{\text{CH}_2\text{O}} : \nu_{\text{OH}}$	Выход, % $\Delta \pm 1$	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

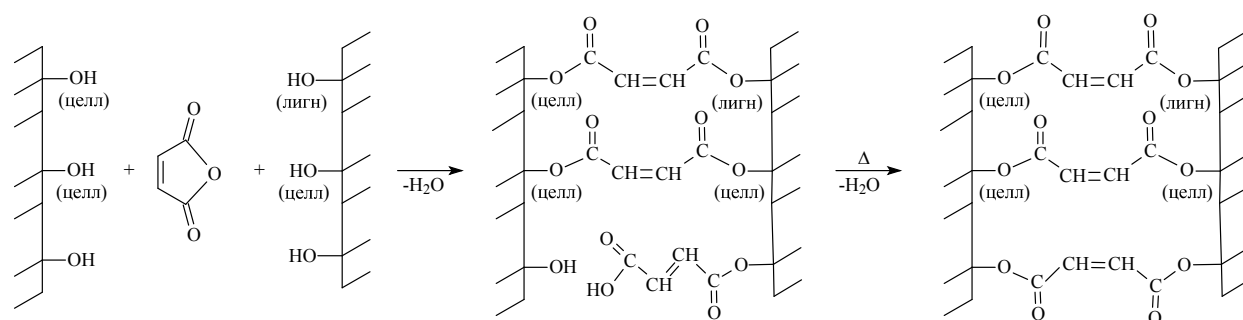
* Образец карбоксиметилированной древесины сосны, полученный без предварительной обработки водным раствором формальдегида

Предобработка формальдегидом способствует увеличению доступности ОН-групп основных компонентов древесины в реакции с монохлорацетатом натрия. Мольное соотношение приемлемое, с точки зрения содержания КМГ, растворимости в воде и СП выделенной КМЦ, является $\nu_{\text{CH}_2\text{O}} : \nu_{\text{OH}} = 1:1$ (таблица 6).

При обработке формальдегидом в кислой среде деструкция более интенсивна. СП КМЦ, выделенной из КМД гораздо ниже (380), чем СП КМЦ из карбоксиметилированной древесины, не подвергнутой такой обработке (800) (таблица 5). Содержание карбоксиметильных групп сравнимо. СП КМЦ, выделенной из карбоксиметилированной древесины сосны, предварительно обработанной раствором формальдегида в щелочной среде значительно выше (1170–2700), чем у КМЦ, выделенной из древесины, не подвергнутой обработке(800) (таблица 6).

Модифицирование карбоксиметилированной древесины малеиновым и фталевым ангидридами

С целью повышения молекулярных масс проводили реакцию ацилирования КМД малеиновым и фталевым ангидридами. Методами химического анализа и ИК-спектроскопии установлено, что реакция протекает по непрореагировавшим ОН-группам макромолекул компонентов КМД с образованием сложноэфирных связей. В продуктах наблюдается интенсивная полоса в области $1740 - 1745 \text{ см}^{-1}$.



Сложноэфирные связи появляются в результате образования полного сложного эфира между различными макромолекулами компонентов древесины, т.е. происходит «сшивка» макромолекул, сопровождающаяся формированием трехмерной сетчатой структуры (таблица 7).

По разработанной методике определено отношение количества связанного ангидрида по двум карбоксильным группам к его общему количеству, которое составило для КМД сосны в среде ацетона модифицированной малеиновым ангидридом – 37 %, фталевым – 46 %. Это косвенно позволяет судить о степени сшивки компонентов КМД. После термической обработки продуктов ацилирования малеиновым и фталевым ангидридами ($105 \text{ }^\circ\text{C}$, 180 мин) количество связанного по двум

карбоксильным группам ангидрида увеличивается до 56 % и 88 % соответственно. Это свидетельствует о протекании реакции по свободным гидроксильным группам компонентов и непрореагировавшим карбоксильным группам ангидридов.

Таблица 7 – 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					
$T_c, ^\circ\text{C}$	-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
Низкоплавленный кристаллический блок-узел разветвления псевдосетки					
$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	17	3	43	25	13
$M_k \cdot 10^{-3}$	398,1	398,1	39,8	100,0	446,7
ϕ_k	0,48	0,42	0,29	0,16	0,35
Высокотемпературный аморфный (кластерный) блок-1 -узел разветвления					
$T_{кл}, ^\circ\text{C}$	74	59	73	60	67
$M_w^I (кл) \cdot 10^{-3}$	83,0	143,7	198,0	1091,5	945,1
$\phi_{кл}$	0,17	0,18	0,42	0,57	0,45
Высокотемпературный аморфный (кластерный) блок-2 -узел разветвления					
$T_{кл}, ^\circ\text{C}$		117	153	149	158
$M_w^{II} (кл) \cdot 10^{-3}$		4518,9	3191,1	100,0	177,8
$\phi_{кл}$		0,11	0,13	0,22	0,11
T_T		203	216	231	193
Высокотемпературный кристаллический блок-узел разветвления					
$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	125				
$M_k \cdot 10^{-3}$	282,5				
ϕ_k	0,21				
T_T	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 °С					

Сорбционные свойства модифицированных продуктов по отношению к ионам Fe (III) и Cr(VI), нефти

Сорбционную способность продуктов модифицирования оценивали по их взаимодействию с ионами железа (III) с концентрацией ионов 0,6 мг/мл (рисунок 7).

Образцы, полученные из древесины, предварительно обработанной раствором формальдегида в щелочной среде, сорбируют железа (III) в 6 раз больше, чем исходный образец КМД.

Модифицирование КМД фталевым и малеиновым ангидридами позволяет получать сорбенты, которые извлекают железо из разбавленных растворов (порядка ПДК бытового водопотребления). Сорбционная способность по отношению к ионам

Fe (III) этих сорбентов увеличивается при концентрации исходного раствора 0,015 г/мл, что может быть связано с увеличением количества карбоксильных групп. Последующая термообработка практически не влияет на сорбционную способность по отношению к ионам Fe (III) (рисунок 8).

Исследование сорбции ионов хрома (VI) образцами КМД и КМД, обработанных фталевым и малеиновым ангидридами показано, что полученные сорбенты наиболее эффективно работают при низких концентрациях хрома (VI) (рисунки 9, 10), по сравнению с немодифицированной КМД. При этом образцы КМД, обработанные малеиновым ангидридом и подвергнутые термической обработке извлекают примерно в 1,5 раза больше ионов хрома (VI), по сравнению с образцами, не подвергнутыми такой обработке.

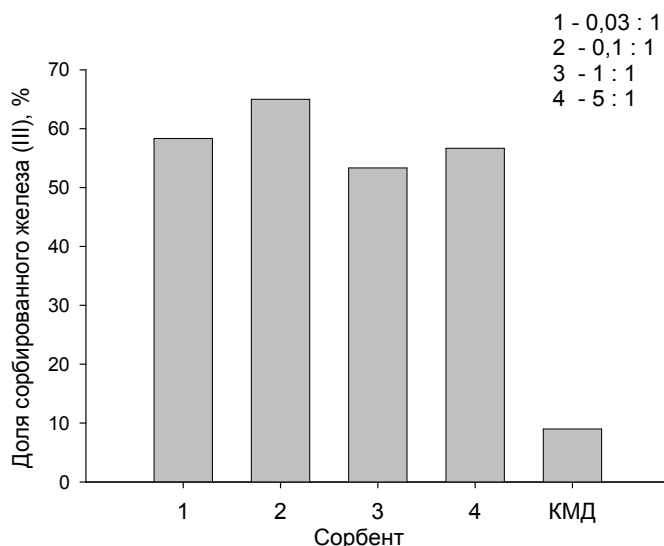


Рисунок 7 – Доля сорбированных ионов железа (III) из раствора с концентрацией 0,6 мг/мл, образцами карбоксиметилированной древесины сосны, предварительно обработанной раствором формальдегида в щелочной среде при различном мольном соотношении $V_{CH_2O} : V_{OH}$

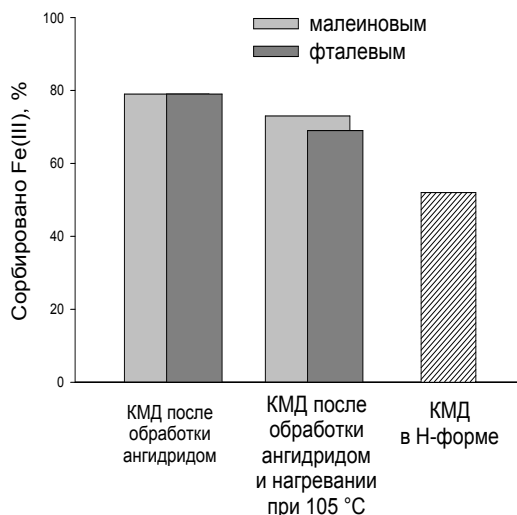


Рисунок 8 – Количество Fe (III), сорбированного образцами карбоксиметилированной древесины сосны, из раствора с $C_{исх} = 1,5 \cdot 10^{-2}$ мг/мл

которые определялись по результатам взвешивания чашки с водой, нефтью и чашки с водой нефтью и адсорбентом, который целиком поглощает всю разлитую по поверхности нефть.

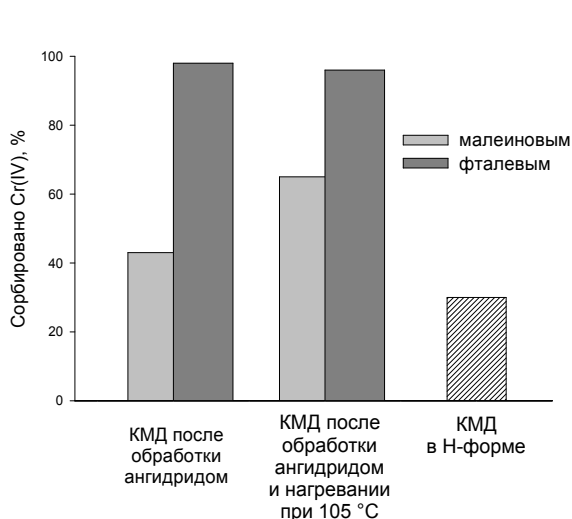


Рисунок 9 – Количество Cr (VI) сорбированного образцами карбоксиметилированной древесины сосны, из раствора с $C_{исх} = 8 \cdot 10^{-4}$ мг/мл

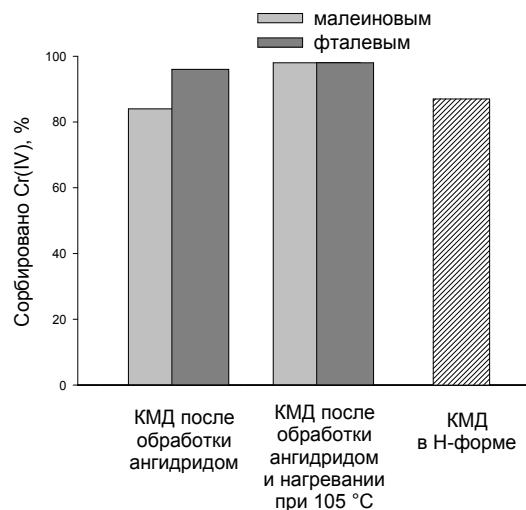


Рисунок 10 – Количество Cr (VI), сорбированного образцами карбоксиметилированной древесины сосны, из раствора с $C_{исх} = 0,1$ мг/мл

Химическое модифицирование древесины повышает ее сорбционную емкость по отношению к нефти. Сорбционная емкость исходной древесины 1,7 г/г, КМД в Н-форме 3,5 г/г, сравнима с образцом из древесины сосны,

При концентрации ионов Cr (VI) 0,1 мг/мл образцы КМД, а также сшитые как фталевым, так и малеиновым ангидридами, сорбируют 90–100 % ионов хрома.

Изучена сорбционная емкость древесины и ее различных производных по отношению к нефти на поверхности воды. Сорбционная емкость полученных продуктов оценивалась как отношение массы поглощенной нефти к массе сорбента,

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. Введение ионогенных групп (COOH) в древесину, не приводит к значительному увеличению сорбционной емкости. Скорее всего, что определяющим фактором в данном случае является формирование трехмерной сетчатой структуры. Это наиболее характерно для образца древесины обработанной формальдегидом.

Выводы

1. Получены продукты карбоксиметилирования из древесины осины и сосны, предварительно обработанной смесью $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, 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.
2. Однородность карбоксиметилпроизводных по молекулярно-массовому распределению зависит от жидкостного модуля и продолжительности предобработки древесины смесью $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Наиболее однородные продукты образуются при жидкостном модуле – 5, их молекулярно-массовое распределение практически не зависит от температуры и продолжительности карбоксиметилирования.
3. 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.
4. 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.

5. 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 %.

6. 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 $\text{Fe}(\text{III})$ $1,5 \cdot 10^{-2}$ мг/мл, а из растворов с концентрацией ионов $\text{Fe}(\text{III})$ 0.6 мг/мл ниже на 33 % и 28 % соответственно после модифицирования малеиновым и фталевым ангидридами.

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

Основные материалы диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Колосов, П.В. Карбоксиметилирование костры льна в присутствии формальдегида / П.В. Колосов [и др.] // Актуальные проблемы химии и физики полимеров: Материалы межд. научн. конф.- Ташкент, 2006.-С. 114–117.
2. Колосов, П.В. Карбоксиметилирование древесины сосны в присутствии различных сшивающих реагентов / П.В. Колосов [и др.] // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : материалы III Всерос. конф. – Барнаул, 2007. Кн. 1 – С 83–87.
3. Колосов, П.В. Карбоксиметилирование древесины сосны в присутствии тетрабората натрия / П.В. Колосов [и др.] // Полифункциональные химические материалы и технологии : материалы Общерос. с междунар. участием научн. конф., посвященной 75-летию химического факультета Томского гос. ун-та.– Томск, 2007. – С. 338–340.
4. Колосов, П.В. Карбоксиметилирование растительного сырья в присутствии различных сшивающих реагентов / П.В. Колосов [и др.] //

- Молодежь – Барнаулу : материалы научн.-практ. конф. – Барнаул, 2007. – С. 418–419.
5. Колосов, П.В. Влияние предобработки в системе $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ на свойства продуктов карбоксиметилирования / П.В. Колосов [и др.] // Молодежь – Барнаулу : материалы научн.-практ. конф. – Барнаул, 2007. – С. 417–418.
 6. Колосов, П.В. Оптимизация условий реакции карбоксиметилирования растительного сырья / П.В. Колосов [и др.] // Труды молодых ученых : материалы XXXIV науч. конф. студентов, магистрантов, аспирантов и учащихся лицейных классов. – Барнаул, 2007. – С. 233–237.
 7. Колосов, П.В. Исследование состава и свойств продуктов карбоксиметилирования древесины осины, после ее предварительной обработки в системе «уксусная кислота – $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ » / П.В. Колосов [и др.] // Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение: материалы 11-й науч.-технич. конф. – Владимир, 2007. – С. 190–192
 8. Kolosov, P.V. Molecular-mass distribution of carboxymethylcellulose in composition of carboxymethylated wood / P.V. Kolosov, E.V. Kalyuta, N.G. Bazarnova, Y.A. Olkhov, V.I. Markin // 3rd European Conference on Wood Modification. The Angel Hotel, Cardiff UK 15-16 October 2007. Edited by C.A.S.Hill, D.Jones, H.Militz & G.A.Ormondroyd
 9. Колосов, П.В. Влияние условий предварительной обработки древесины осины в системе $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ на свойства продуктов карбоксиметилирования / П.В. Колосов [и др.] // Химия растительного сырья – 2008. – №2. – С. 25–30.
 10. Колосов, П.В. Изучение сорбционных свойств продуктов карбоксиметилирования древесины сосны / П.В. Колосов [и др.] // Молодежь – Барнаулу : материалы IX гор. науч.-практ. конф. – Барнаул, 2008 – Т 1. – С. 101–102.
 11. Колосов, П.В. Влияние предварительной обработки раствором формальдегида на свойства продуктов карбоксиметилирования древесины сосны / П.В. Колосов [и др.] // Химия растительного сырья – 2008. – №3. – С. 55–58.

12. Колосов, П.В. Сорбционные свойства продуктов карбоксиметилирования / П.В. Колосов [и др.] // Современные проблемы экологии и безопасности: Сб. материалов третьей всерос. науч.-тех. интернет-конф. – Тула, 2007. – С. 202–204.

Подписано в печать 27.11.2008 г.
Бумага писчая. Формат 60x84 1/16.
Усл. П. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ 880697.

Отпечатано

Моментальная типография ООО «Восьмой день»
Россия, 660075, г. Красноярск, ул. Маерчака, 18, оф.208
Тел. +7 391 276 7454