ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ В СИСТЕМЕ CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 НА СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ

© *П.В. Колосов, В.И. Маркин*, Н.Г. Базарнова, Е.В. Калюта, Л.Ю. Заздравных*

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

Для получения продуктов с наименее деструктированными компонентами и с целью изучения поведения основных компонентов растительного сырья при химическом модифицированиии проведена предварительная обработка древесины осины в системе CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4. Исследовано влияние жидкостного модуля при предварительной обработке древесины осины на свойства твердого остатка.

Изучена реакция карбоксиметилирования древесины осины, подвергнутой предварительной обработке в системе CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4. Установлено, что для получения продуктов карбоксиметилирования древесины, обладающих комплексом полезных свойств (содержание карбоксиметильных групп, растворимость в воде и однородность по фракционному составу), оптимальным жидкостным модулем предварительной обработки древесины осины является 5.

Ключевые слова: предварительная обработка, карбоксиметилирование, древесина, надуксусная кислота, пероксид водорода, молекулярно-массовое распределение.

Введение

Актуальное направление современных исследований в области глубокой химической переработки древесной биомассы связаны с разработкой новых принципов и методов комплексного использования всех основных компонентов древесного сырья, а также с вовлечением в химическую переработку древесных отходов (опилки, щепа), некондиционной и малоценной древесины. Работами, проводимыми на кафедре органической химии АлтГУ на протяжении последних лет, 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 [1, 2]. Осуществление карбоксиметилирования возможно как суспензионным [3], так и твердофазным способами [4]. Полученные продукты могут быть использованы в различных отраслях народного хозяйства.

Как показано предыдущими исследованиями, при карбоксиметилировании растительного сырья, скоростьлимитирующей является стадия диффузии реагента к реакционным центрам [3]. Поэтому очень важной, для получения продуктов с максимальным содержанием карбоксиметильных групп является стадия предварительной обработки. Но на этой стадии происходит не только увеличение доступности реакционно-способных групп, но значительная деструкция как межкомпонентных связей, так и самих компонентов. В результате получаются продукты, которые содержат компоненты, обладающие достаточно низкой молекулярной массой, что снижает область их использования.

Один из перспективных способов получения целлюлозных полуфабрикатов – низкотемпературное катализируемое окисление лигнина с использованием пероксида водорода [5–7].

В среде, содержащей пероксид водорода и уксусную кислоту, происходит ряд сложных процессов, основным результатом которых является окисление лигнина и переход его в раствор. При этом практически не затрагиваются полисахариды древесины, вследствие чего осуществляется селективная делигнификация. В каче-

* Автор, с которым следует вести переписку.

стве окислителей могут выступать пероксид водорода, пероксокомплексы и надуксусная кислота. Водный раствор пероксида водорода без катализатора при температуре 150 ºС делигнифицирует древесину медленно, а при температуре ниже 100 ºС процесс вообще не идет [8, 9]. В присутствии уксусной кислоты, пероксида водорода и небольшого количества катализатора делигнификация завершается при 70 ºС в течение 2 ч [10].

На выход волокнистого полуфабриката сильное влияние оказывает вид органической кислоты и катализатора. 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 [11, 12].

При варке уксусная кислота расходуется на образование надуксусной кислоты, но по мере окисления лигнина регенерируется, в реакциях делигнификации не участвует и в дальнейшем может быть полностью возвращена в варочный процесс. Пероксид водорода расходуется на образование надуксусной кислоты, а также теряется при разложении с выделением молекулярного кислорода [13, 14].

Во всех вышеперечисленных работах основная цель обработки в системе CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 является получение целлюлозы с высоким выходом и низким содержанием лигнина. Нами предлагается использование данной системы в более мягких условиях для предварительной обработки древесины, при которой происходят частичная делигнификация (но не полное удаление лигнина!) и увеличение доступности гидроксильных групп основных компонентов древесины для реагента при последующем ее химическом модифицировании.

Цель настоящей работы – изучить свойства продуктов карбоксиметилирования древесины после ее предварительной обработки в системе CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования нами была использована древесина осины *Populus tremula* (фракция 0,315–0,635), компонентный состав которой анализировался по стандартным методикам [15, 16]. Содержание целлюлозы – 45,2%; лигнина – 21,5%.

Навеску опилок древесины осины (10 г) подвергали обработке водным раствором, содержащим 24,5% уксусной кислоты, 6,4% пероксида водорода и 2% серной кислоты в колбе объемом 250 мл при температуре 100 ºС при различном жидкостном модуле, термостатировали при заданной температуре определенное время. Твердый продукт промывали водным раствором NaOH (40% масс.) до нейтральной среды, затем промывали дистиллированной водой. После чего твердый продукт отфильтровывали и сушили при 105 ºС до постоянного веса. Компонентный состав сухого остатка анализировали по стандартным методикам [15, 16].

Карбоксиметилирование проводили суспензионным способом в среде пропанола-2 в две стадии.

К навеске (5 г) предварительно предобработанной смесью CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 древесине осины прибавляли 2,9 г гидроксида натрия, предварительно измельченного, и энергично растирали в ступке пестиком. Затем добавляли 35 мл пропанола-2, хорошо перемешивали и помещали в реакционную колбу, которая термостатировалась при 60 ºС температуре в течение 120 мин.

После этого в реакционную колбу небольшими порциями добавляли натриевую соль монохлоруксусной кислоты (4,24 г), тщательно перемешивали и термостатировали при температуре 60 ºС в течение 60 мин.

Полученный продукт отмывали 70% этиловым спиртом, добавляя для нейтрализации 90% уксусную кислоту, до отрицательной реакции на щелочь по фенолфталеину, затем промывали 70% этиловым спиртом до отрицательной реакции на хлорид ионы с раствором нитрата серебра и сушили на воздухе [1, 17].

Карбоксиметилированные продукты анализировали на содержание карбоксиметильных групп, вводимых при реакции, методом кондуктометрического титрования [1, 18]. Растворимость полученных образцов определяли в соответствии с методикой, основанной на растворении продукта в воде и последующей фильтрации этого раствора через пористый стеклянный фильтр [1, 18].

Вязкость в кадоксене определяли следующим образом. Навеску продукта массой 0,02 г, взятой с погрешностью ±0,0002 г, переносят в бюкс вместимостью 50 мл, добавляют 10 мл раствора кадоксена (содержащего 6% кадмия, 28% этилендиамина) [16], термостатируют в течение суток при температуре 4°С. Измеряют время истечения раствора кадоксена и растворов продуктов в кадоксене на вискозиметре ВПЖ-3.

Оценку ММР образцов карбоксиметилированной древесины проводили с помощью турбидиметрического титрования по методике, разработанной для КМЦ [19].

Обсуждение результатов

В таблице 1 представлены данные по влиянию жидкостного модуля при обработке в системе CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 на свойства сухого остатка. Из данных таблицы следует, что с увеличением жидкостного модуля уменьшается выход сухого остатка и при увеличении жидкостного модуля выше 5 выход сухого остатка практически не изменяется и составляет 58–59%. Уменьшение выхода сухого остатка, очевидно, связано с окислительными процессами и переходом низкомолекулярных продуктов деструкции в раствор. Содержание целлюлозы в сухом остатке возрастает с увеличением жидкостного модуля делигнифицирующей системы. Однако содержание лигнина практически во всех полученных образцах остается достаточно высоким. Обработку проводили в течение 15 мин, и, видимо, в данных условиях в большей степени протекает деструкция гемицеллюлоз, чем окислительная деструкция лигнина. Увеличение продолжительности обработки смесью CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 способствует более интенсивному протеканию окислительной деструкции лигнина, о чем свидетельствует снижение лигнина в сухом остатке с 14,1 до 8,0% при увеличении продолжительности обработки с 15 до 90 мин (табл. 2). Также происходит плавное снижение выхода сухого остатка, при этом доля целлюлозы в нем остается практически постоянна.

Древесина после ее предварительной обработки в системе CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 дополнительно обработана NaOH, а затем монохлорацетатом натрия в среде пропанола-2. Свойства продуктов карбоксиметилирования представлены в таблицах 3, 4.

Таблица 1. Влияние жидкостного модуля на свойства древесины осины после предобработки в системе CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 (продолжительность обработки – 15 мин, температура – 100 °С)

Жидкостный модуль	Выход, %	Целлюлоза, %	Лигнин, %
2	71,4	62,8	17,7
3	65,4	66,6	11,2
4	62,1	67,4	12,9
5	58,2	71,2	14,1
10	58,2	72,5	10,7
15	58,9	71,9	11,7
20	59,6	77,7	11,5

Таблица 2. Влияние продолжительности предварительной обработки на свойства древесины осины после предобработки в системе CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 (жидкостный модуль 5, температура – 100 °С)

Продолжительность, мин	Выход, %	Целлюлоза, %	Лигнин, %
15	58,2	71,2	14,1
30	57,4	73,4	10,7
60	54,3	79,6	9,4
90	50,1	79,2	8,0

Таблица 3. Влияние жидкостного модуля предварительной обработки в системе CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 на свойства карбоксиметильных производных древесины осины (предварительная обработка: продолжительность – 15 мин, температура – 100 °С)

Жидкостный модуль	Выход, %	КМГ, %	Растворимость в воде, %	$\eta_{характ}$ (р-р кадоксена)	СП*
без предобработки	110,7	9,2	42	3,20	830
2	51,5	8,6	21	2,34	570
3	69,3	11,3	45	4,20	1150
4	68,1	10,3	54	3,55	940
5	75,9	14,8	68	2,73	690
10	76,2	15,9	74	3,44	910
15	68,5	14,4	78	3,74	1000
20	72,4	14,9	74	3,16	820

Примечания. СП* – условная СП (пояснения см. в тексте); для образца древесины без предварительной обработки приведено значение СП* растворимой в кадоксене части.

Таблица 4. Влияние продолжительности предварительной обработки в системе CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 на свойства карбоксиметильных производных древесины осины (предварительная обработка: жидкостный модуль – 5, температура – 100 °С)

τ, мин	Выход, %	КМГ, %	Растворимость в воде, %	$\eta_{характер}$ (р-р кадоксена)	СП*
15	75,9	14,8	68	2,73	690
30	64,4	12,2	59	5,35	1540
60	65,5	12,9	56	5,98	1750
90	57,0	11,1	80	5,68	1650

Примечания. τ – продолжительность, Т – температура, $\eta_{отн}$ – относительная вязкость, $\eta_{характ}$ – характеристическая вязкость, *СП – условная СП (пояснения см. в тексте).

Приведенные в таблице 3 данные свидетельствуют, что изменение жидкостного модуля предварительной обработки в системе CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 влияет на все исследованные свойства продуктов карбоксиметилирования древесины осины.

В целом повышение жидкостного модуля предварительной обработки с 2 до 10 увеличивает как содержание карбоксиметильных групп в продукте реакции, так и его растворимость в воде. Дальнейшее увеличение жидкостного модуля не оказывает существенного влияния на свойства карбоксиметилированной древесины.

Исследование вязкостных свойств растворов полученных продуктов дает нам информацию о структурных превращениях полученных продуктов. Как нами установлено, древесина осины растворима в растворе кадоксена на 41,3%, древесина осины, подвергнутая предварительной обработке в системе CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4, – на 55,6%, а продукты ее карбоксиметилирования – на 100%. Проведение предварительной обработки в системе CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 приводит к частичному разрушению лигноуглеводных связей, окислению лигнина, деструкции гемицеллюлоз и удаления этих легкорастворимых продуктов из системы. Сухой остаток, который подвергается карбоксиметилированию представляет собой целлюлозонасыщенный субстрат. Причем, как показывают значения вязкостных свойств растворов полученных продуктов, предварительная обработка делигнифицирующей смесью не приводит к значительной деструкции целлюлозы. Значения вязкости кадоксеновых растворов малоинформативны. Поэтому для относительной оценки свойств полученных нами образцов с серийно полученной КМЦ была введена величина, которую мы назвали как «условная степень полимеризации» (СП*). Для исследованных образцов карбоксимелированной древесины общепринятое понятие степени полимеризации (СП) не имеет смысла, так как мы имеем дело с полимерной композицией, которая наряду с карбоксиметилированной целлюлозой содержит также и карбоксиметилированные лигнин и гемицеллюлозы. Условная СП рассчитывается из допущения, что весь полученный продукт является карбоксиметилцеллюлозой, хотя, как уже отмечалось выше, это не так.

Анализируя значения СП*, полученные при изучении влияния жидкостного модуля при предварительной обработке в системе CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 на процесс карбоксиметилирования (табл. 3), можно заметить, что данная обработка не оказывает существенного влияния на СП продуктов карбоксиметилирования. При всех значениях жидкостного модуля значения СП* остаются достоточно высокими. В то время как СП КМЦ, выделенной из карбоксиметилированной древесины, имеет значение около 300 [20], что значительно ниже полученных нами.

Увеличение продолжительности предварительной обработки в системе CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 с 15 до 90 мин (табл. 4) приводит как к снижению выхода продукта карбоксиметилирования, так и к уменьшению содержания карбоксиметильных групп. Очевидно, это связано с тем, что при обработке в системе CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 образуются большое количество низкомолекулярных продуктов, которые переходят в растворимое состояние при последующем карбоксиметилировании, что приводит к снижению как выхода твердого остатка, так и содержания карбоксиметильных групп. Значение СП*, наоборот, возрастает, что свидетельствует о высокомолекулярном характере продуктов карбоксиметилирования. Фактически продукт карбоксиметилирования древесины после ее предварительной обработки в системе CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 в течение 90 мин более чем на 90% представляет собой карбоксиметилцеллюлозу.

Проведение предобработки древесины в системе CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 с последующим карбоксиметилированием приводит к получению образцов КМД 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.

Однородность образцов КМД значительно зависит от жидкостного модуля и продолжительности предварительной обработки. Так, при продолжительности предобработки 15 мин и жидкостном модуле 2–3 образуются неоднородные продукты карбоксиметилирования древесины. С увеличением жидкостного модуля с 4 до 20 однородность образцов по фракционному составу возрастает (рис. 1).

Использование жидкостного модуля при предварительной обработке в системе CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 ведет к образованию наиболее однородных образцов КМД, и на их ММР практически не влияет продолжительность предобработки (рис. 2).

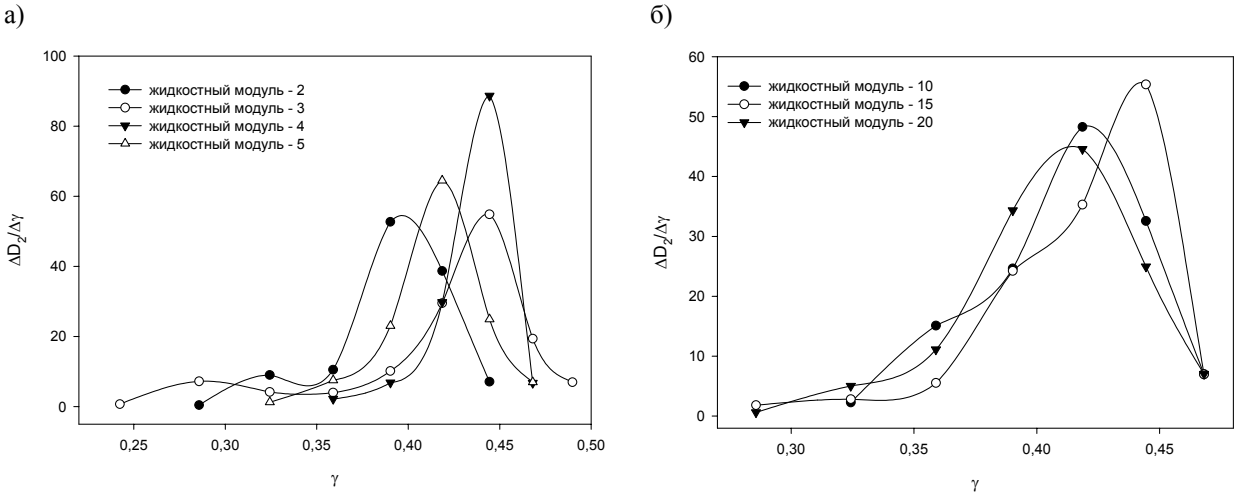

Рис. 1. Дифференциальные кривые ММР образцов КМД в зависимости от жидкостного модуля при продолжительности предобработки в системе CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 15 мин

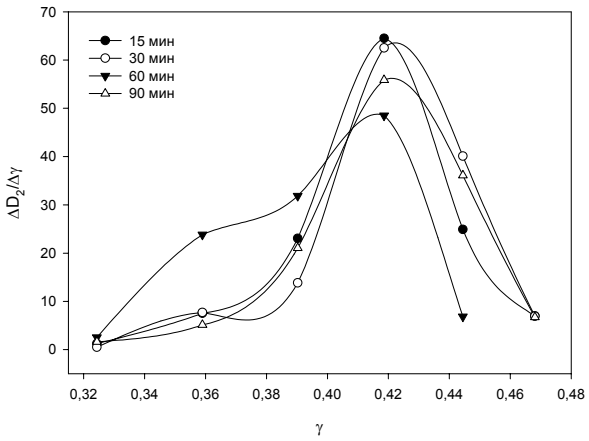

Рис. 2. Дифференциальные кривые ММР образцов КМД в зависимости от продолжительности предобработки в системе CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 при жидкостном модуле – 5

Выводы

1. Исследовано влияние жидкостного модуля и продолжительности предварительной обработки в системе CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 на свойства древесины осины. Показано, что увеличение жидкостного модуля с 2 до 5 приводит к увеличению содержания целлюлозы до 71,2% и снижению содержания лигнина до 14,1%. Дальнейшее увеличение жидкостного модуля до 20 приводит к небольшому увеличению целлюлозы до 77,7%. Содержание лигнина остается практически постоянным.

2. Увеличение продолжительности обработки с 15 до 90 мин приводит к снижению выхода твердого остатка до 50,1%, увеличению содержания целлюлозы до 79% и снижению содеражния лигнина до 8%.

3. Проведение предварительной обработки древесины в системе CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 позволяет получать из нее растворимые в воде и кадоксене карбоксиметилпроизводные древесины с высоким содержанием карбоксиметильных групп и высокими значениями вязкости кадоксеновых растворов.

4. Исследованием вязкостных характеристик кадоксеновых растворов продуктов карбоксиметилирования показано, что предварительная обработка в системе CH_3COOH – H_2O_2 – H_2O – H_2SO_4 сохраняет структуру целлюлозной компоненты, что способствует увеличению вязкости растворов конечного продукта карбоксиметилирования древесины осины. Предварительная обработка древесины при жидкостном модуле 5 приводит к образованию наиболее однородных образцов КМД, и на их ММР практически не влияет продолжительность предобработки.

Список литературы

1. Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Галочкин А.И. О взаимодействии лигноуглеводных материалов с монохлоруксусной кислотой // Химия растительного сырья. 1997. №1. С. 26–28.
2. Базарнова Н.Г., Катраков И.Б., Маркин В.И. Химическое модифицирование древесины // Российский химический журнал. 2004. Т. XLVIII, №3. С. 108–115.
3. Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Галочкин А.И., Захарова В.В. Исследование реакции карбоксиметилирования древесины осины методом полного факторного эксперимента // Химия и химическая технология, 1998. Вып. 5. С. 108–112.
4. Базарнова Н.Г., Маркин В.И., Галочкин А.И., Токарева И.В. Алкилирование лигноуглеводных материалов с использованием механохимического метода // Химия в интересах устойчивого развития. 1998. №6. С. 223–227.
5. Яценкова О.В. Каталитическая окислительная делигнификация хвойной и лиственной древесины в уксусной кислоте: Дис. ... канд. хим. наук: 05.21.03. Красноярск, 2005. 165 с.
6. Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Kozlov I.A., Taraban'ko V.E., Ivanchenko N.M., Alexandrova N.B. New catalytic processes for a sustainable chemistry of cellulose production from wood biomass // Catalysis Today. 2002. V. 75. P. 211–217.
7. Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Kuznetsov B.N., Yatsenkova O.V., Alexandrova N.B., Shambasov V.K. and Pavlenko N.I., Environmentally friendly catalytic production of cellulose by abies wood delignification in «acetic aid – hydrogen peroxide – water» media // Chemistry for Sustainable Development. 2003. V. 11. P. 141–147.
8. Латош В.М., Алексеев А.Д., Резников В.М. Механизм процесса окисления древесины и ее компонентов перекисью водорода. 2. Каталитическая делигнификация древесины перекисью водорода в кислой среде // Химия древесины. 1980. №2. С. 43–47.
9. Никитин В.М., Скачков В.М. О делигнификации осиновой древесины перекисью водорода // Химия древесины. 1968. Вып. 2. С. 43–45.
10. Каретникова Н.В., Пен Р.З., Пен В.Р. Низкотемпературная окислительная делигнификация древесины. 6. Растворение окисленного лигнина // Химия растительного сырья. 1999. №2. С. 49–51.
11. Пен Р.З., Суворова С.И., Леонова М.О. Низкотемпературная окислительная делигнификация древесины. 1. Свойства волокнистых полуфабрикатов // Лесной журнал. 1993. №2–3. С. 57–60.
12. Суворова С.И., Леонова М.О., Шапиро И.Л., Пен Р.З. Низкотемпературная окислительная делигнификация древесины. 3. Синергетические свойства катализаторов окисления // Лесной журнал. 1996. №1–2. С. 22–26.
13. Пен Р.З., Шапиро И.Л., Леонова М.О. Окислительная делигнификация древесины: материальный баланс и возможности регенерации химикатов // Проблемы химико-лесного комплекса. Красноярск, 1995. Ч. 2. С. 80.
14. Леонова М.О. Окислительная делигнификация древесины в системе «пероксид водорода – уксусная кислота – пероксокомплексы переходных металлов»: Дис. ... канд. хим. наук : 05.21.03. Красноярск, 1996. 179 с.
15. Никитин В.М. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1965. 412 с.
16. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 320 с.
17. Патент России №2130947. Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов / Галочкин А.И., Базарнова Н.Г., Маркин В.И., Крестьянникова Н.И., Заставенко Н.В. 1999.
18. Базарнова Н.Г. Химия древесины и ее основных компонентов: Метод. пособие. Барнаул, 2002. 52 с.
19. Окатова О.В., Лавренко П.Н., Horst Dautzenberg. Гидродинамические свойства и конформационные характеристики молекул низкозамещенной карбоксиметилцеллюлозы в растворе // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 2000. Т. 42, №7. С. 1130–1137.
20. Калюта Е.В., Базарнова Н.Г., Маркин В.И. Влияние продолжительности обработки надуксусной кислотой карбоксиметилированной древесины на свойства выделяемой карбоксиметилцеллюлозы // Химия растительного сырья. 2006. №2. С. 29–31.

Поступило в редакцию 2 февраля 2007 г.

После переработки 20 декабря 2007 г.