

сорта, что позволит с максимальной пользой использовать возможности каждого сорта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анализ содержания фенольных соединений и аскорбиновой кислоты у различных видов голубики (*Vaccinium* L.) в периоды цветения и плодоношения / Е.Е. Павлова [и др.] // Вестник Нижегородского университет им. Н.И. Лобачевского. – 2012, № 2(3). – С. 222–229.

2. Мухаметова, С.В. Параметры плодоношения и содержание флавоноидов и аскорбиновой кислоты в плодах голубики (*Vaccinium*) / С.В. Мухаметова, Е.А. Скочилова, Д.В. Протасов // Химия растительного сырья. – 2017, №3. – С. 113–121.

3. Chen, Z.Y. Stabilizing effect of ascorbic acid on green tea catechins / Z.Y. Chen // J. Agric. Food Chem. – 1998. – V. 46. – P. 2512–2516.

4. Moyer, R.A. Anthocyanins, phenolics, and antioxidant capacity in diverse small fruits: *Vaccinium*, *Rubus*, and *Ribes* / R.A. Moyer // J. Agric. Food Chem. – 2002. – V. 50. – P. 519–525.

УДК 676.164.8

А.В. Вураско, доц., д-р техн. наук

А.Р. Минакова, доц., канд. техн. наук

Е.И. Симонова, ст. преподаватель

И.О. Шаповалова, аспирант, Н.Н. Гулемина, доц., канд. хим. наук

vurasko2010@yandex.ru (УГЛТУ, г Екатеринбург, Россия)

ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ НЕДРЕВЕСНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО- ОРГАНОСОЛЬВЕНТНЫМ СПОСОБОМ

Рисовая шелуха (РШ), являясь крупнотоннажным отходом, представляет собой доступный, однородный по составу ресурс. Наиболее важным отличием РШ от других сельскохозяйственных отходов является высокое содержание кремния [1]. Зольность РШ составляет 16...32 % от абсолютно сухого сырья (а.с.с.). Зола состоит на 92...97 % из диоксида кремния [2].

В силу особенностей анатомического и морфологического строения наземной и подводной частей растения кремний может поглощаться в виде кремниевой кислоты. В растении кремний находится в виде коллоидных частиц кремниевой кислоты, характерных для зо-

лей, распределенных в органической матрице [3]. При поликонденсации истинная плотность частиц возрастает, что позволяет идентифицировать кремний, как опал. Структура опала характерна для отложенный кремния во многих видах растений.

Кремнезем биогенного происхождения, как правило, аморфен, что дает возможность использовать его в качестве сорбционных материалов широкого спектра действия. Техническая целлюлоза так же обладает высокими сорбционными свойствами. В связи с этим представляет интерес получение целлюлозосодержащего гибридного материала из РШ с различным содержанием природного диоксида кремния в технической целлюлозе.

В работе [4] предложено получение технической целлюлозы окислительно-органосольвентных способом, с контролируемым содержанием природного диоксида кремния. При регулируемом удалении минерального компонента из РШ, аморфные области макромолекул целлюлозы становятся более доступными для реагентов, благодаря этому можно управлять пористостью микро- и мезопор получаемого материала. Следует отметить, что о строении и свойствах подобных целлюлозосодержащих гибридных материалов в научной литературе приводятся лишь отрывочные сведения.

Целью данной работы является получение целлюлозосодержащих гибридных материалов из РШ окислительно-органосольвентным способом и изучение их свойств.

В качестве объекта исследования использовали РШ (Краснодарский край, урожай 2015 г.). Содержание основных компонентов, % от а.с.с.: целлюлоза Кюршнера-Хоффера 38,6 %; лигнин (ГОСТ 11960) 26,7 %; вещества, растворимые в органических растворителях (ГОСТ 6841) – 2,0 %; вещества растворимые в воде 10,1 %; зольный остаток или минеральные вещества 21,4 %.

Для получения технической целлюлозы с различным содержанием SiO_2 обработку РШ проводили в две стадии в лабораторной реакторной системе LR-2.ST [5].

Первая стадия: обработка РШ водным раствором NaOH при следующих условиях: жидкостный модуль – 1:10; концентрация NaOH – 0,2...1 н.; температура обработки – 90 °С; продолжительность подъема температуры – 20 минут; продолжительность щелочной обработки – 0...60 минут. Полученный волокнистый продукт промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, высушивали и анализировали.

Вторая стадия (окислительно-органосольвентная варка): обработка волокнистого продукта равновесной перуксусной кислотой

(рПУК) при условиях: жидкостный модуль – 1:10; температура обработки – 90 °С; продолжительность подъема температуры – 20 минут; продолжительность обработки – 90 мин; расход варочной композиции в перерасчете на рПУК – 0,8 г на 1 г от массы а.с.с. Состав варочной композиции: рПУК; стабилизатор разложения пероксидных соединений в количестве 0,01 % от массы а.с.с; вода. Полученную техническую целлюлозу промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, высушивали и анализировали. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

Из представленных результатов видно, что процесс обработки РШ раствором щелочи с концентрацией 0,2...1 н. при варьировании продолжительности обработки позволяет получить волокнистый продукт с разным содержанием SiO₂. Исключение стадии щелочной обработки из процесса позволяет получить волокнистый продукт с максимально возможным содержанием SiO₂ (образец № 4).

Таблица 1 – Условия и результаты поэтапной обработки РШ

№ образца	Стадии обработки			Целлюлозосодержащий материал		
	первая стадия		вторая стадия	Зольный остаток, % от абсолютно сухой целлюлозы, (а.с.п.)	Содержание SiO ₂ , в зольном остатке, %	Лигнин, % от а.с.п.
	Концентрация NaOH, н.	Продолжительность, мин	Продолжительность, мин			
1	1	90	90	0	0	1,5±0,2
	1	60		0,3±0,05	–	1,6±0,2
2	0,4	40		0,7±0,05	0,6±0,05	1,8±0,2
	0,2	40		18,8±0,05	16,6±0,05	3,3±0,2
3	0,2	20		19,9±0,05	17,5±0,05	4,6±0,2
	0,2	0	23,1±0,05	20,2±0,05	5,3±0,2	
4	–		480	33,5±0,05	30,3±0,05	6,5±0,2

Техническую целлюлозу без диоксида кремния получали путем продолжительной (90 мин) обработки 1 н. раствором щелочи и последующей варки (образец № 1).

Результаты оценки физических и химических характеристик целлюлозосодержащих гибридных материалов представлены в таблице 2.

Из результатов, представленных в таблице 2 видно, что выход целлюлозосодержащих материалов с увеличением содержания диоксида кремния в материале увеличивается, что обусловлено более мяг-

кими условиями щелочной обработки. Снижение выхода образца № 4 связано с продолжительной окислительно-органосольвентной варкой, при которой снижается степень полимеризации, сохраняется минеральная часть и лигнин удаляется не в полной мере. При увеличении содержания диоксида кремния в целлюлозосодержащем гибридном материале впитываемость снижается, а сорбционная емкость по йоду увеличивается.

Таблица 2 – Характеристики целлюлозосодержащих гибридных материалов из РШ

Показатели	№ образца			
	1	2	3	4
Выход, % от а.с.с.	56,5±0,5	57,6±0,5	59,1±0,5	55,4±0,5
Сорбционная емкость по йоду, %	50,5±0,2	–	–	57,5±0,2
Степень полимеризации	720	760	780	560
Впитываемость при одностороннем смачивании, г/м ²	150±1	132±1	76±1	55±1

Для образцов № 1 и 4 определена удельная поверхность по адсорбции и десорбции азота (таблица 3).

Таблица 3 – Показатели удельной поверхности целлюлозосодержащих материалов из РШ

Показатели		№ образца	
		1	4
Площадь поверхности (БЭТ), м ² /г		18,0	27,8
десорбция			
Мезопоры	Общий объем пор, см ³ /г	0,033	0,039
Микропоры	Объем пор, см ³ /г	0,006	0,009
	Общая поверхность пор, м ² /г	15,7	25,7
адсорбция			
Мезопоры	Общий объем пор, см ³ /г	0,026	0,043
	Максимальный диаметр, нм	3,4	3,4
	Общая поверхность пор, м ² /г	17,7	25,4
Микропоры	Объем пор, см ³ /г	0,014	0,023
	Общая поверхность пор, м ² /г	17,0	24,0

Из данных таблицы 3 следует, что все показатели для образца, содержащего минеральный компонент выше, чем для деминерализованного образца. Общий объем и поверхность мезопор для образца № 4 в 1,7 и 1,4 раза выше, чем у образца № 1, при равном максимальном диаметре пор. Такая закономерность характерна и для микропор.

Таким образом, получены целлюлозосодержащие гибридные материалы с различным содержанием диоксида кремния в них. Пока-

зано, что материалы с сохраненным минеральным компонентом имеют более высокую площадь поверхности, за счет развитой поверхности микро- и мезопор при равном максимальном диаметре мезопор. Диоксид кремния входящий в состав минерального компонента целлюлозосодержащего гибридного материала имеет аморфное состояние, что увеличивает сорбционную способность по йоду на 12 % по сравнению с деминерализованным целлюлозосодержащим материалом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Земнухова, Л.А. Получение аморфного кремнезема из шелухи и соломы новых сортов риса / Л. А Земнухова, Г. А. Федорищева, А. Г. Егоров, В. А. Ковалевская, А. Г. Ладатко //Аграрная наука, 2005. – № 3. – С. 13-15.
2. Синтез кремнийсодержащих материалов из рисовой шелухи / Файзиев Ш.А., Пайзуллаханов М.С., Адылов Г.Т., Нурматов Ш., Ирматова Ш. // Узб. хим. ж. – 2005. – № 1. – С. 37-42.
3. Корнеев, В.И., Данилов В.В. Производство и применение растворимого стекла: Жидкое стекло. Стройиздат, Ленинград, 1991. 176 с.
4. Sharovalova I., Vurasko A., Petrov L., Kraus E., Leicht H., Heilig M., Stoyanov O., Hybrid composites based on technical cellulose from rice husk, Journal of Applied Polymer Science. 2018. Т. 135. № 5. С. 45796.
5. Вураско А.В., Дриккер Б.Н., Мертин Э.В., Сиваков В.П., Никифоров А.Ф., Маслакова Т.И, Близнякова Е.И. Получение и применение полимеров из недревесного растительного сырья // Вестник Каз. технол. ун-та. 2012. – № 6. – С. 128–132.

УДК 662.73

М.В. Ефанов¹, канд. хим. наук
И.В. Ананьина², доц., канд. хим. наук
В.В. Коньшин³, доц., д-р хим. наук
М.П. Сартаков², проф., д-р биол. наук
¹efanov_1973@mail.ru, ²i_ananina@ugrasu.ru, ³v-konchin@mail.ru
(¹ООО «МИП «Югра-Биотехнологии», ²ЮГУ, г. Ханты-Мансийск,
³АлтГТУ им. И.И. Ползунова, г. Барнаул, Россия)

ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ТОРФА МЕТОДАМИ О-АЛКИЛИРОВАНИЯ И ЭТЕРИФИКАЦИИ

Карбоксиметилирование растительного сырья - это перспективная технология для получения ПАВ различного назначения [1]. В ра-