

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. Shapovalova 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., Дрикер 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-

боте [2] описаны процессы карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов под действиемmonoхлоруксусной кислоты и ее натриевой соли в среде органических растворителей. Установлено, что изученные лигноуглеводные материалы различного состава вступают в реакцию карбоксиметилирования с образованием растворимых в воде продуктов, содержащих до 20 % карбоксиметильных групп.

Задачей настоящей работы является изучение механохимического процесса карбоксиметилирования торфа монохлорацетатом натрия в присутствии гидроксида натрия для разработки технологии получения водорастворимых ПАВ на его основе.

Определен химический состав исходного низинного торфа согласно [3]. Влажность и зольность составляют 8,0 и 9,7 % соответственно. Установлено, что исходный торф содержит: 16,63 % битумов, 32,89 % гуминовых кислот, 9,92 % легкогидролизуемых полисахаридов, 9,38 % целлюлозы и 21,5 % лигнина. Содержание общих OH-групп, определенных методом Верлея, составило 13,6 % (0,08 моль OH/1 г торфа). Процесс карбоксиметилирования торфа проводят следующим образом. Навеску воздушно-сухого низинного торфа массой 10,0 г (фракция 0,25-0,5 мм) смешивают с твердыми NaOH и Na-MХУК при мольном соотношении OH:NaOH: Na-MХУК равном 1 : (0,5 – 2,5) : (0,5 – 2,5) в реакторе мельницы VML-2 и подвергают интенсивному механическому измельчению в течение 10 – 60 мин без добавления воды. Температура воздуха (окружающей среды) в помещении – 25 °C. По окончании реакции полученный продукт промывают этанолом, подкисленным уксусной кислотой до pH=5, затем нейтральной реакции и до отрицательной реакции на хлорид - ионы с нитратом серебра и сушат в сушильном шкафу до постоянной массы. Карбоксиметилированные производные торфа анализировали на содержание карбоксиметильных групп (КМГ), растворимость в 2 %-ном водно-щелочном растворе (Р, %) согласно ТУ 6-55-40-90.

Изучено влияние щелочной механохимической обработки торфа при 25 °C на свойства продуктов его карбоксиметилирования (табл. 1).

Установлено, что увеличение продолжительности механохимического карбоксиметилирования торфа от 10 до 50 минут приводит к закономерному увеличению содержания карбоксиметильных групп и растворимости полученных карбоксиметилированных производных торфа (табл. 1).

Продукт карбоксиметилирования с максимальной растворимостью в водно-щелочном растворе в 76 % и содержанием карбоксиметильных групп в 21,4 % получен после механохимической обработки

торфа монохлорацетатом натрия в присутствии щелочи в течение 50 мин (табл. 1). Дальнейшее увеличение продолжительности механохимического синтеза до 60 минут не приводит к существенному увеличению степени карбоксиметилирования и растворимости полученного продукта в водно-щелочном растворе.

Таблица 1 – Свойства карбоксиметилированных производных торфа*

Образец	t, мин	Содержание КМГ, %	P, %
1	10	17,9	42
2	20	20,5	69
3	30	20,7	71
4	40	21,1	71
5	50	21,4	76
6	60	21,6	78

*масса торфа – 10,0 г, мольное соотношение OHторфа:NaOH:MXANa – 1:1:1, температура карбоксиметилирования – 25 °C.

Исследовано влияние мольного соотношения реагентов OHторфа:NaOH:MXANa на свойства продуктов карбоксиметилирования торфа (табл. 2). Содержание карбоксиметильных групп при увеличении количества щелочи от 0,5 до 2,5 моль на 1 моль OH-групп торфа увеличивается от 24,6 % до 25,1 % (табл. 2).

Таблица 2 – Свойства карбоксиметилированных производных торфа*

Образец	Мольное соотношение OH-торфа:NaOH:MXANa	Содержание КМГ, %	P, %
1	1:0,5:1	24,6	14
2	1:1:1	24,7	66
3	1:1,5:1	25,0	78
4	1:2:1	25,0	28
5	1:2,5:1	25,1	27
6	1:1:0,5	21,7	55
7	1:1:1	24,7	66
8	1:1:1,5	25,2	71
9	1:1:2	25,3	76
10	1:1:2,5	25,4	84

*масса торфа – 10,0 г, продолжительность карбоксиметилирования – 30 мин, температура карбоксиметилирования – 25 °C

Растворимость же при увеличении количества гидроксида натрия носит экстремальный характер вследствие протекания двух параллельных процессов карбоксиметилирования и механохимической деструкции органического вещества торфа в присутствии щелочи, так же уменьшение растворимости при повышенном количестве щелочи в реакционной смеси начиная с мольного соотношения 1:2:1 может

быть обусловлено значительным вкладом побочной реакции деструкцииmonoхлорацетата натрия (табл. 2). При увеличении количества monoхлорацетата натрия от 1 до 2,5 моль на 1 моль OH-групп торфа происходит закономерное увеличение содержания связанных карбоксиметильных групп в полученных продуктах и их растворимости в водном растворе щелочи (табл. 2).

Таким образом, изменения условия механохимического карбоксиметилирования торфа в присутствии гидроксида натрия, можно синтезировать продукты с заданными свойствами, то есть осуществлять направленный синтез его карбоксиметиловых эфиров.

Ацетилирование целлюлозосодержащего сырья – перспективный процесс получения термопластичных связующих для плитных материалов [2].

Процесс этерификации лигноуглеводных материалов осуществляют или в среде органических растворителей, или при механохимическом воздействии [2]. Механохимический метод переработки лигноуглеводных материалов наиболее перспективен в экологическом и экономическом аспекте [4, 5]. Однако работ по изучению процесса этерификации торфа в литературе не обнаружено. Поэтому одной из задач настоящей работы является изучение этерификации торфа уксусным ангидридом в условиях механохимической активации для интенсификации технологического процесса для получения связующих для плитных композиционных материалов.

Этерификацию торфа механохимическим способом проводят следующим образом. В реактор планетарной мельницы VML-2 загружают навеску воздушно-сухого торфа массой 10,0 г, добавляют уксусным ангидридом в количестве 3 моль на 1 моль OH-групп торфа и подвергают интенсивной механохимической обработке в течение 30-60 мин при температуре 50 °C в реакторе мельницы. Далее полученные продукты выгружают из мельницы, промывают водой до нейтральной среды, и сушат в эксикаторе до постоянной массы. Растворимость продуктов ацетилирования торфа определяли в ацетоне (Р, %), а содержание связанных ацетильных групп (АГ) после омыления этанольным раствором гидроксида натрия с последующим обратным кондуктометрическим титрованием образующейся уксусной кислоты согласно руководству [3].

Изучено влияние продолжительности ацетилирования торфа механохимическим способом состав и свойства полученных продуктов. Данные приведены в таблице 3. Установлено, что при увеличении продолжительности ацетилирования от 30 до 60 мин происходит закономерное увеличение содержания связанных ацетильных групп в

полученных продуктах от 10,0 до 17,8 % и их растворимости в ацетоне от 20 до 60 % (табл. 3). Продукт с максимальным содержанием ацетильных групп и растворимостью в ацетоне получается при продолжительности ацетилирования – 60 минут.

Таблица 3 – Влияние продолжительности ацетилирования торфа на свойства полученных продуктов*

Образец	t, мин	Содержание АГ, %	P, %
1	30	10,0	20
2	40	12,5	35
3	50	14,2	48
4	60	17,8	60

* масса торфа – 10,0 г, мольное соотношение OH : Ac₂O = 1 : 3, температура ацетилирования – 50 °C.

Таким образом, новые методы химической модификации торфа позволяют получать полимерные композиционные материалы, растворимые в воде или органических растворителях, которые могут найти применение в промышленности в качестве поверхностноактивных и термопластичных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ и Правительства ХМАО-Югры (проект № 18-43-860001_р_a).

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорьева, Т.А. Технологии получения КМЦ / Т.А. Григорьева, М.И. Давыдова. // Пластические массы, 1981. № 11. С. 42–43.
2. Базарнова, Н.Г. Методы получения лигноуглеводных композиций из химически модифицированного растительного сырья / Н.Г. Базарнова, В.И. Маркин, И.Б. Катраков и др. // Российский химический журнал, 2011. Т. 75. № 1. С. 4–9.
3. Методические указания по анализу торфа. – Л.: Изд-во ВНИИТП, 1973. 87 с.
4. Базарнова, Н.Г. Исследование содержания связанных ацильных групп в основных компонентах ацилированной древесины / Н.Г. Базарнова, М.В. Ефанов, М.Ю. Бражникова. // Химия растительного сырья, 1999. № 1. С. 97–104.
5. Базарнова, Н.Г. Ацетилирование древесины в присутствии гидроксида натрия / Н.Г. Базарнова, С.В. Худенко, А.И. Галочкин, Ю.А. Ольхов. // Известия вузов. Химия и химическая технология, 1998. Т. 41. № 6. С. 120–123.