

8. Denisova M.N., Budaeva V.V. // Current topics in organic chemistry, Novosibirsk, 6-10 June 2011. – P. 108.

9. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – С. 73-74, 106-108, 176-179, 184-187.

10. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч.П.-СПб.: НПО «Профессионал», 2006. – С. 455.

11. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры и структура углеводов. – Минск: Наука и техника, 1972. – 456 с.

ПОЛУЧЕНИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТЕРЕФТАЛАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ

А.В. Протопопов, М.В. Клевцова, О.В. Радкина

Исследован процесс ацилирования древесины осины терефталевой кислотой в присутствии трифторуксусной кислоты и тионилхлорида. Рассмотрены кинетические закономерности реакции ацилирования древесины терефталевой кислотой в присутствии тионилхлорида в среде трифторуксусной кислоты. Определены термодинамические параметры реакции ацилирования и энергия активации процесса. Изучены сорбционные свойства фталатов и терефталатов целлюлозы по адсорбции поливалентных металлов.

ВВЕДЕНИЕ

Сложные эфиры целлюлозы до настоящего времени не потеряли своей актуальности и находят широкое применение в промышленности. Только за последние десятилетия появилась большая группа сложных эфиров целлюлозы, при получении которых были реализованы различные подходы, что позволило создать новые практически значимые сорбционно-активные материалы; материалы медицинского назначения с пролонгированным эффектом действия лекарственных препаратов; волокна - биокатализаторы, содержащие иммобилизованные ферменты; различные добавки для строительных смесей, повышающие показатели готовых материалов; текстильные материалы из целлюлозных волокон с высокими эластическими характеристиками.

Проведенные исследования на кафедре ТППиЭ АлтГТУ по ацилированию древесины ароматической карбоновой кислотой (АКК) показали перспективность использования ацилирующей смеси «АКК – тионилхлорид (ТХ) – трифторуксусная кислота (ТФУК)», исходя из чего, представляло интерес рассмотреть использование данной смеси для получения терефталатов целлюлозы из лигноцеллюлозных материалов (ЛЦМ).

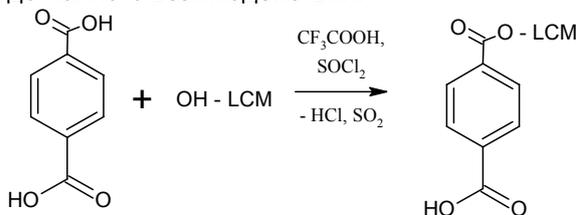
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ранее авторами [2, 3, 4] была показана возможность синтеза сложных эфиров целлюлозы с ароматическими кислотами при ацилировании из ЛЦМ *п*-аминобензойной и салициловой кислотами. Целью настоящей работы являлось изучение процесса ацилирования ЛЦМ терефталевой кислотой в присутствии ТФУК и ТХ.

Для изучения кинетических закономерностей протекания реакции проводился ряд синтезов при разных температурах с варьированием времени реакции.

Процесс ацилирования можно представить следующими стадиями:

- взаимодействие терефталевой кислоты с ТФУК при интенсивном перемешивании;
- добавление тионилхлорида к смеси и выдерживание при постоянной температуре до полного взаимодействия:



Полученный продукт осаждали в этанол и промывали до нейтральной среды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным содержания связанной терефталевой кислоты, определяемого методом потенциометрического титрования, была рассчитана степень замещения. Методика расчетов приведена в работе [4].

Данные расчетов представлены в таблице 1.

По данным степени замещения полученных терефталатов целлюлозы проведены расчеты кинетических закономерностей реакции ацилирования. Ацилирование древесины протекает в гетерогенной среде, поэтому обработку полученных данных проводили по уравнению Ерофеева-Колмогорова [5]:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = n \cdot \ln \tau + \ln K,$$

где α – степень превращения;

τ – время проведения синтеза.

По полученным данным построены кинетические кривые и определены логарифмы констант скорости реакции (рисунок 1). По уравнению Эйринга построена температурная зависимость (рисунок 2) для реакции ацилирования. По данной зависимости определены термодинамические параметры активированного комплекса реакции ацилирования ЛЦМ и рассчитана энергия активации процесса.

Значение термодинамических параметров для реакции ацилирования ЛЦМ терефталевой кислотой составило для теплового эффекта реакции $\Delta H = 32,28$ кДж/моль, энтропия активации $\Delta S = -207,83$ Дж/моль·К. По найденным параметрам рассчитана свободная энергия активации реакции ацилирования ЛЦМ терефталевой кислотой, ее значение составляет 97,33 кДж/моль. Полученное значение энтальпии активации свидетельствует о быстром достижении переходного состояния активированного комплекса. В данном случае, вероятно, происходит образование межмолекулярных водородных связей терефталевой кислоты с лигноцеллюлозным комплексом, сопровождаемое разрушением лигноуглеводных связей и аморфизацией целлюлозы.

Исследование методом ИК-спектроскопии, (рисунок 3) показало для всех синтезированных сложных эфиров целлюлозы наличие полос поглощения в области 3400 см^{-1} , характерных для валентных колебаний ОН-групп. При увеличении степени замещения на ИК-спектрах более четко проявляются полосы поглощения отвечающие за колебания гидроксильных групп карбоновых кислот $2500-2600 \text{ см}^{-1}$, а также увеличивается интен-

сивность полос поглощения сложноэфирной группы и полос поглощения, ответственных за колебания С-С связи ароматического кольца $1560-1460 \text{ см}^{-1}$.

Для полученных терефталатов целлюлозы, а также исследованных ранее фталатов целлюлозы были изучены сорбционные свойства на ионы поливалентных металлов: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Th^{4+} . Предельная адсорбция насыщения и энергия адсорбции для различных ионов была рассчитана по уравнению Дубинина-Радушкевича (таблица 2).

$$\ln A = \ln A_0 - \left(\frac{RT}{E} \right)^2 \times \left[\ln \left(\frac{c_0}{c} \right) \right]^2,$$

где A – величина равновесной адсорбции, ммоль/г; A_0 – величина предельной адсорбции, ммоль/г; R – универсальная газовая постоянная $8,31$ Дж/(моль·К); T – температура, К; E – энергия адсорбции катионов металлов, Дж/моль; C_0 – исходная концентрация, мг/л; C – концентрация после адсорбции, мг/л.

Адсорбция ионов меди показывает хороший результат для древесины осины, что может быть связано с менее плотной упаковкой макромолекул целлюлозы по сравнению с чистой целлюлозой. Низкие значения адсорбции для фталатов целлюлозы могут быть связаны с высоким внутримолекулярным взаимодействием и как следствие низкой поверхностной энергией необходимой для адсорбции. Незначительная адсорбционная способность терефталатов целлюлозы может быть связана с высоким межмолекулярным взаимодействием свободной карбонильной группы терефталевой кислоты одной макромолекулы сложного эфира целлюлозы (СЭЦ) с аналогичной группой соседней макромолекулы СЭЦ. Полученные данные по адсорбции ионов свинца показывают аналогичную зависимость как и для адсорбции ионов меди. Более низкие значения предельной адсорбции ионов свинца по сравнению с предельной адсорбцией ионов меди связаны с более низким интервалом концентраций растворов свинца, по сравнению с концентрациями растворов ионов меди. Значительно высокий интервал исходных концентраций растворов терефталатов показывает большую адсорбционную способность фталатов целлюлозы. Очевидно, что при возрастании ионной силы раствора на сорбционную способность макромолекулы СЭЦ начинает оказывать влияние вклад внутримолекулярного взаимодействия свободной карбонильной группы фталевой кислоты в поле поверхностных сил.

ПОЛУЧЕНИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТЕРЕФТАЛАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ

Таблица 1

Степень замещения полученных м-аминобензоатов целлюлозы

Время проведения синтеза (ч)	Температура проведения синтеза (°C)			
	25	35	45	55
1	2,22	2,32	2,45	2,75
2	2,35	2,47	2,55	2,81
3	2,56	2,63	2,70	2,90
5	2,70	2,76	2,79	2,99

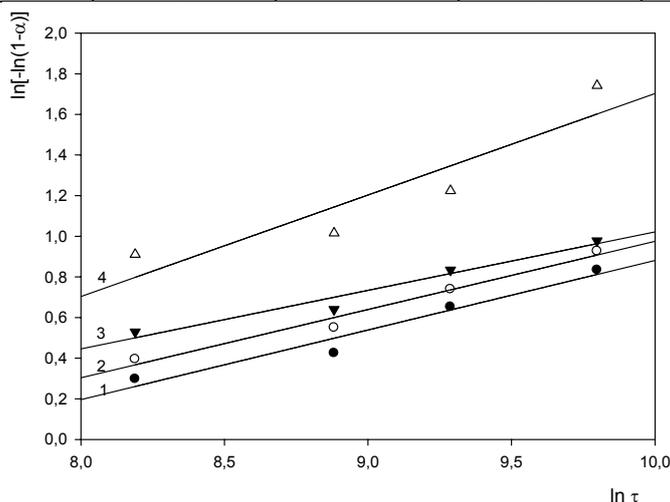


Рисунок 1. Кинетические анаморфозы реакции ацилирования ЛЦМ терефталевой кислотой: 1 - 25°С; 2 - 35°С; 3 = 45°С; 4 = 55°С.

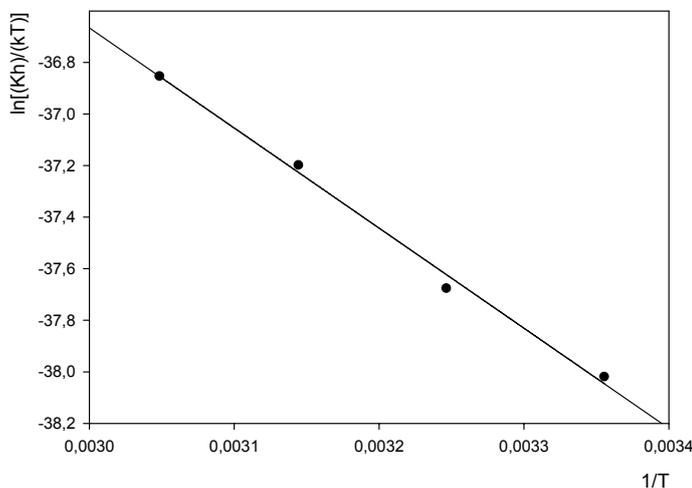


Рисунок 2. Зависимость константы скорости реакции ацилирования ЛЦМ терефталевой кислотой от температуры.

Таблица 2

Предельная адсорбция насыщения и энергия адсорбции

Адсорбент	Предельная адсорбция, ммоль/г			Энергия адсорбции, Дж		
	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Th ⁴⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Th ⁴⁺
Целлюлоза	9,272	0,015189	167,7800	318	3417	6414
Древесина осины	11,776	0,016413	160,3037	869	2134	6887
Фталат целлюлозы	2,233	0,003855	296,9816	681	2781	7186
Терефталат целлюлозы	1,243	0,002120	142,7179	1056	3547	7038

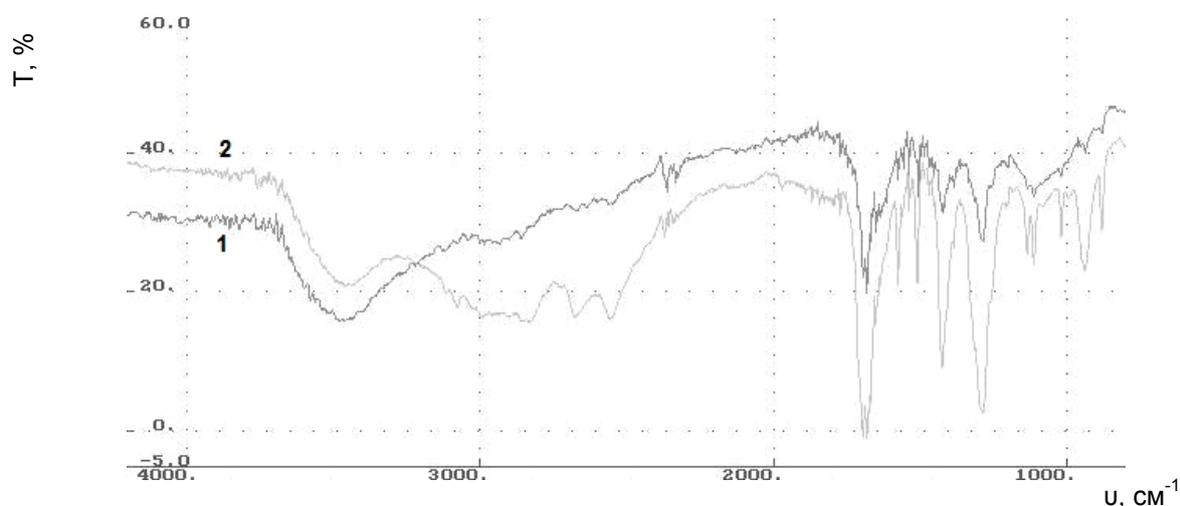


Рисунок 3. ИК-спектры терефталатов целлюлозы: 1 – 1 час 25 °С, 2 – 5 часов 55 °С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных экспериментов были получены терефталаты целлюлозы с максимальной степенью замещения близкой к трем и содержанием остаточного лигнина 4-6 %. Выявлена зависимость увеличения степени замещения с ростом температуры и продолжительности реакции ацилирования. Проведенный анализ термодинамических параметров ацилирования ЛЦМ показал необходимость проведения реакции при высокой температуре, для увеличения диффузии ацилирующего агента к гидроксилам глюкопиранозного звена.

Изменение энергии адсорбции для ионов меди, свинца и тория подчиняется строгой зависимости от ионного радиуса металла.

Полученные значения можно расположить в ряд по увеличению ионного радиуса $\text{Cu}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Th}^{4+}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гальбрайт Л.С. // Соросовский образовательный журнал. Химия., 1996, №11 – С. 47
2. Протопопов А.В., Коньшин В.В., Чемерис М.М. // Журнал прикладной химии. 2005. т. 78, вып. 10. - С. 1748-1749.
3. Протопопов А.В., Коньшин В.В., Чемерис М.М. // Ползуновский вестник. 2006, № 2 Т.1.- С. 129-131.
4. Протопопов А.В., Коньшин В.В. // Ползуновский вестник. 2010, № 3. - С. 225-228.
5. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. – М.: Химия, 1972. 220 с.
6. Гордон А., Форд Р.. Спутник химика.– М: Издательство Мир, 1976. 542 с.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ЛЬНА

Н.Г. Комарова, В.А. Храбровская

В данной работе исследован процесс модифицирования костры льна дихлордиметилсиланом. Проанализировано влияние предварительной обработки и условий химического модифицирования на прирост массы и содержание связанного кремния в модифицированных образцах. Изучены некоторые свойства полученных продуктов.

Ключевые слова: костра льна, физико-химическое модифицирование, дихлордиметилсилан.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка и внедрение технологий комплексной переработки отходов, образу-

ющихся при переработке ежегодно возобновляемого растительного сырья, в том числе льна-долгунца, является перспективным направлением развития агропромышленного