

ПОДСЕКЦИЯ "ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ПЛАСТМАСС И ЭЛАСТОМЕРОВ"

Работа секции состоится 25 апреля 2007 г. в 10⁰⁰ в 402 х.к.

Председатель секции – д.т.н., профессор Чемерис М.М.

Секретарь секции – Карчевский Д.Ф., аспирант

Содержание

1. Осипенко А.Н., Беушева О.С. Структурные превращения компонентов древесины лиственницы в процессе взрывного автогидролиза.
2. Петров Д.Н., Прилепская Е.Н., Мусько Н.П. Закономерности изменения состава коры древесины лиственницы в процессе взрывного автогидролиза.
3. Чиркина М. В., Карчевский Д. Ф., Беушев А. А. Исследование влияния целлюлозосодержащего сырья на выход и свойства активных углей, полученных в режиме самораспространяющегося синтеза.
4. Лысов А.В., Князева Н.В., Коньшин В.В., Чемерис М.М. Исследование процесса взаимодействия лузги подсолнечника с алифатическими оксикислотами в присутствии тионилхлорида в среде трифторуксусной кислоты.
5. Попова А.Б., Князева Н.В., Коньшин В.В., Чемерис М.М. Изучение влияния породы древесины и условий предобработки на свойства сложных эфиров целлюлозы с алифатическими оксикислотами.
6. Богатырев М.В., Карчевский Д.Ф., Беушев А.А. Универсальный метод определения динамической активности углей и установка для его осуществления.
7. Крылова Н. Г., Уржумова М.Е., Протопопов А.В. Ацилирование древесины п-нитробензойной кислотой системой “тионилхлорид-трифторуксусная кислота”

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННОЙ В ПРОЦЕССЕ ВЗРЫВНОГО АВТОГИДРОЛИЗА

Осипенко А.Н. – студент, Беушева О.С. – ассистент, к.т.н.
Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

Многотоннажные отходы древесины лиственницы, не находя широкого промышленного применения, утилизируются, загрязняя тем самым окружающую среду. Сложность использования древесины лиственницы связана с особенностями ее химического и надмолекулярного строения, и невозможностью осуществления реакции во всем объеме древесного волокна. Разработка новых технологий практического использования древесины лиственницы связана, в первую очередь, с ее активацией и нарушением химических и физических связей как внутри молекул, так и между макромолекулярными структурами. Древесина является полимерным материалом, а при работе с полимерными материалами важной информацией являются данные о структурных превращениях.

Для изучения влияния гидротермической обработки на структуру целлюлозы и её модификацию использовался рентгеноструктурный метод анализа [1]

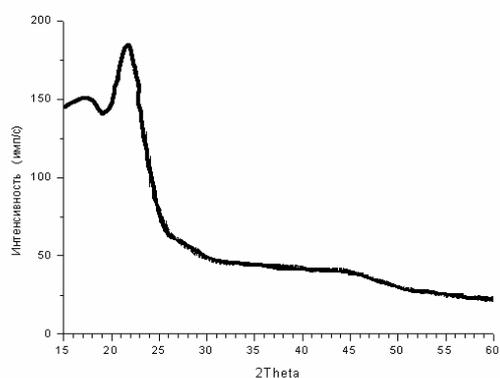


Рисунок 1 – Дифракционная кривая исходной древесины лиственницы.

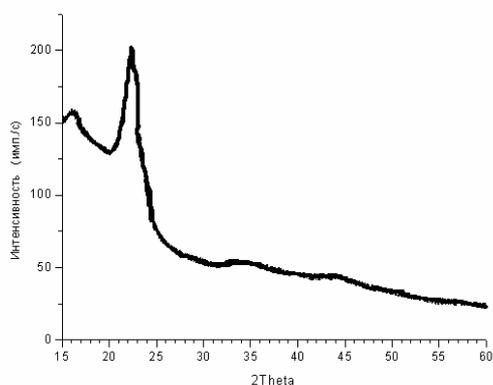


Рисунок 2 – Дифракционная кривая взорванной древесины лиственницы сибирской (условия ВАГ: температура - 220 °С, время выдерживания в реакторе - 10 мин).

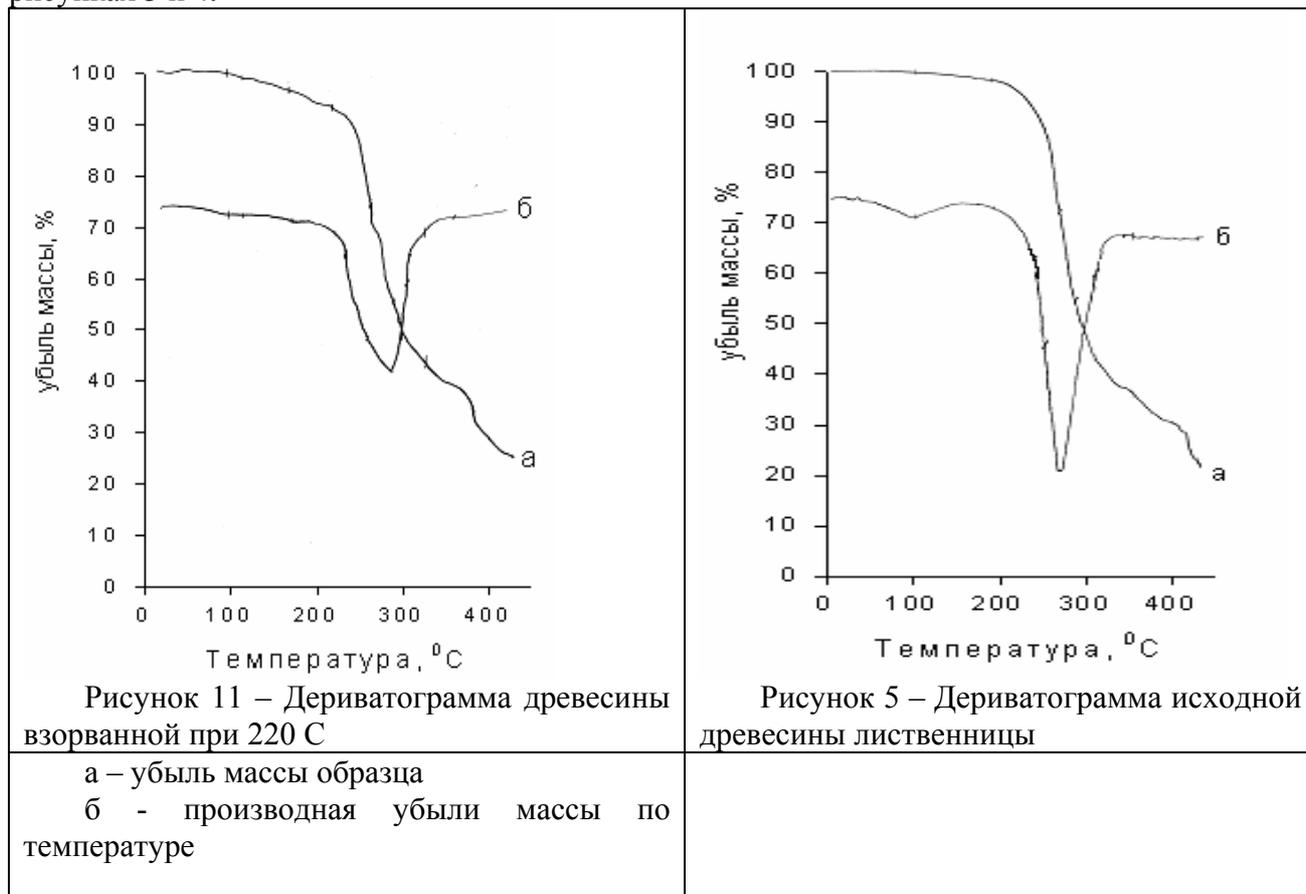
На рисунке 1 мы видим, что древесина лиственницы относится к аморфно-кристаллическим полимерам, так как содержит и аморфные области представленные легкогидролизруемыми полисахаридами, лигнином и частично трудногидролизруемыми полисахаридами. И кристаллическую область представленную целлюлозой [2].

Как известно, целлюлозе свойственен полиморфизм и она может находиться в нескольких модификациях (целлюлоза I, II, III, IV, X), отличающихся друг от друга, как параметрами кристаллической решетки, так и рядом прочих характеристик – числом мономерных единиц в ячейке, плотностью кристаллической фазы и конформационным состоянием цепи. На рисунке 1 наблюдается 2 пика: при углах 2Θ равных 22,0 и 16,5. Известно, что эти пики соответствуют модификации целлюлозы I.

Дифракционная кривая взорванной древесины лиственницы сибирской представленная на рисунке 2 аналогична дифракционной кривой на рисунке 1 и доказывает, что в процессе ВАГ сохраняется и кристалличность и модификация целлюлозы.

Структура лиственницы сибирской, подвергнутой ВАГ, была изучена так же методом термического анализа.

Дериватограммы исходной и активированной древесины лиственницы представлены на рисунках 3 и 4.



При температуре примерно 100 °С из активированной древесины, так же как и из исходной (рисунок 5) происходит выделение влаги.

После проведения процесса ВАГ древесины лиственницы происходит смещение точки 5 % потери массы на 30 °С по сравнению с исходной (рисунок 3). Это свидетельствует о том, что в процессе ВАГ происходит нарушение морфологической структуры древесины и рвутся связи между компонентами, что приводит к образованию низкомолекулярных веществ. Максимальная скорость разложения обоих образцов (рисунок 3, 4) находится в одной области. Это объясняется сохранением кристаллической структуры целлюлозы в процессе ВАГ Лигнин более устойчив к термической деструкции в силу своего ароматического строения и его распад будет происходить при температурах 350 – 400 °С в обоих случаях.

Термогравиметрическим методом анализа показано, что активация древесины лиственницы методом взрывного автогидролиза снижает ее термостабильность.

Список литературы:

1. Беушева, О.С. Структурные исследования целлюлозы в модифицированной древесине [Текст] / О.С. Беушева, Н.П. Мусько, М.М. Чемерис // Ползуновский вестник. Общая химия и экология. 2006. - № 2 -1. С.134 – 136.
- 2.Роговин, З.А. Химия целлюлозы. [текст] / З.А. Роговин // М.: Химия 1972.-520 с.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА КОРЫ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ В ПРОЦЕССЕ ВЗРЫВНОГО АВТОГИДРОЛИЗА

Петров Д.Н., - студент, Прилепская Е.Н. – студентка, Мусько Н.П. к.х.н., доцент
Алтайский государственный технический университет

Переработка древесины сопровождается образованием большого количества отходов, представленных, в том числе, корой. На предприятиях лесопромышленного комплекса ежегодно скапливаются миллионы тонн коры, часть которой используется для получения дубильных веществ, а значительное количество ее утилизируется. Одним из основных способов утилизации древесной коры является сжигание. В то же время, в литературе имеется ряд предложений по использованию отходов древесины. Наиболее привлекательным представляется изготовление плитных материалов на основе активированных древесных отходов.

Целью работы явилось изучение закономерностей поведения компонентов коры древесины лиственницы в процессе взрывного автогидролиза.

Предыдущие исследования свидетельствуют о том, что активация древесины лиственницы под действием острого пара, способствует протеканию гидролитических процессов в основных компонентах. Продукты взрывного автогидролиза содержат все необходимые составляющие для образования связующих веществ, типа фенол-формальдегидных смол. При этом было показано, что легкогидролизуемые полисахариды дают альдегидную составляющую, а лигнин – фенольную. Использование данной смеси для изготовления плитных материалов дает изделия с высокими гидрофобными и прочностными показателями.

Изучение состава коры древесины лиственницы с использованием стандартных методик показало, что наряду с повышенным содержанием экстрактивных веществ 25,5 % по сравнению с 3 % в древесине лиственницы, кора содержит целлюлозу – 28,7 %, лигнин – 41,9 %. Особенностью состава коры является низкое содержание легкогидролизуемых полисахаридов, являющихся источником получения редуцирующих веществ при получении плитных материалов. В то же время, целлюлоза, входящая в состав коры имеет аморфную структуру, следовательно гидролитические процессы под действием высокой температуры и давления должны протекать легко.

Основными факторами, влияющими на гидролитические процессы основных компонентов древесины являются температура, давление взрывного автогидролиза и условия предварительной обработки.

Исследования показали, что при проведении активации в нейтральной среде гидролиз коры древесины лиственницы в отличие от древесины лиственницы менее зависим от давления и температуры. Гидролитические процессы развиваются только при проведении взрывного автогидролиза в кислой среде. Создание более жестких условий связано с тем, что условия создаются для гидролиза целлюлозы.

Таким образом, анализ исходного состава коры, данных по структуре целлюлозы и содержанию редуцирующих веществ в продуктах взрывного автогидролиза позволяет отметить, что кора является потенциальным источником для получения плитных материалов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ НА ВЫХОД И СВОЙСТВА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ В РЕЖИМЕ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ СИНТЕЗА

Чиркина М. В. – студент, Карчевский Д. Ф. – аспирант, Беушев А. А. – к.х.н., ст. преподаватель

Алтайский государственный технический университет (г.Барнаул)

В работе исследованы свойства и выход активных углей, полученных в режиме СВС (самораспространяющегося высокотемпературного синтеза) из древесины берёзы, лиственницы и осины, из коры лиственницы и берёзы, из целлюлозы. Целью работы является определение влияния целлюлозосодержащего сырья на свойства активных углей, и определение вероятной области их применения.

Используемый метод получения углей заключается в пиролизе древесины за счёт теплоты, выделяющейся при её частичном окислении кислородом воздуха. Для

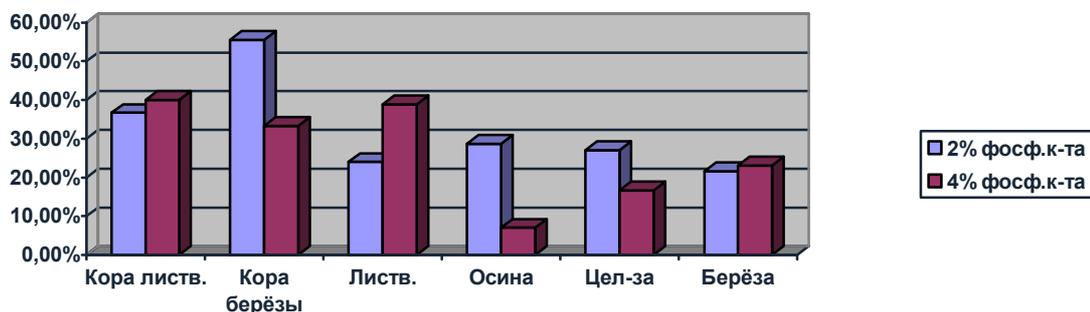
предотвращения озоления древесину обрабатывают раствором фосфорной кислоты (2% и 4% растворами), которая при протекании процесса пиролиза образует плёнку конденсированных полифосфорных кислот и полиоксидов фосфора, препятствующую окислению полученного угля. Далее следуют процессы сушки и карбонизации древесины. Карбонизацию проводят в вертикальном трубчатом реакторе в токе воздуха.

Известные и часто применяемые методы получения активных углей сопряжены с большими энергозатратами и требуют очень сложного аппаратного оформления, т.к. пиролиз должен проходить без доступа кислорода. Достоинством метода СВС являются простота аппаратного оформления, низкие энергозатраты на проведение процесса, и высокие адсорбционные и механические свойства получаемых активных углей. Также достоинством данного метода является использования в качестве исходного сырья древесных опилок и других отходов деревоперерабатывающего производства (коры, стружки)

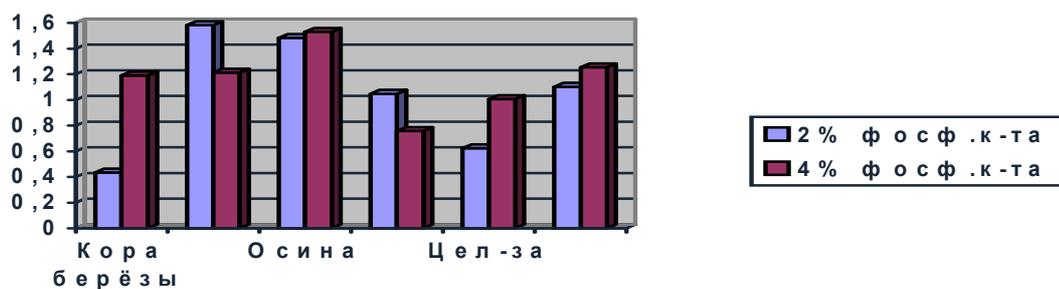
В работе были исследованы следующие свойства: выход угля, суммарная пористость по воде, осветляющая способность по метиленовому голубому и адсорбционная активность по йоду. Полученные данные представлены на рисунке 1.

Из рисунка 1а видно, что наибольший выход у углей, полученных из коры берёзы и коры лиственницы. Наибольшей суммарной пористостью обладают угли, полученные из древесины осины и коры лиственницы (рисунок 1б). Большею активностью по йоду обладают угли, полученные из древесины берёзы, а также угли из древесины осины, пропитанной 4% раствором фосфорной кислоты (рисунок 1в). Угли полученные из древесины березы обладают лучшими показателями по осветляющей способности по метиленовому голубому (рисунок 1г).

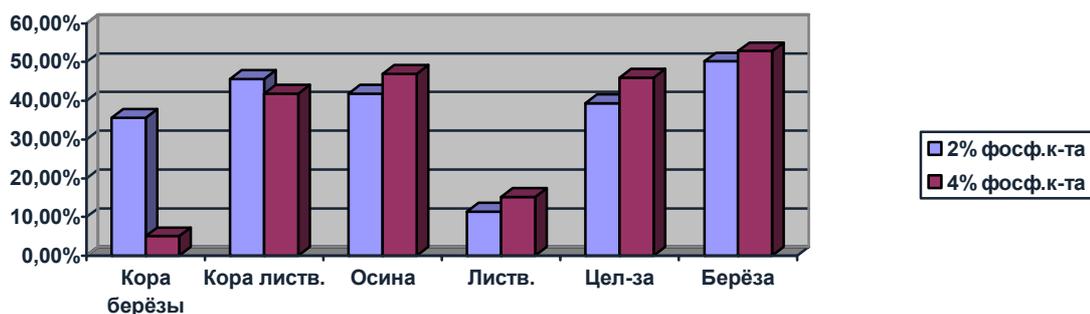
В ходе работы были получены активные угли, не уступающие, а по некоторым показателям (пористость по ацетону, осветляющая способность по метиленовому голубому) превосходящие промышленные образцы активных углей по ГОСТ и ТУ. Высокая степень кристалличности получаемых углей обеспечивает высокие прочностные свойства по сравнению с аналогами, содержащими большую долю аморфной фазы. В сочетании с хорошими адсорбционными свойствами это дает возможность для широкого применения активных углей, полученных по методу СВС. Так как процесс проводится в присутствии кислорода воздуха и при высокой (около 700 °С) температуре, то получают окисленные активные угли.



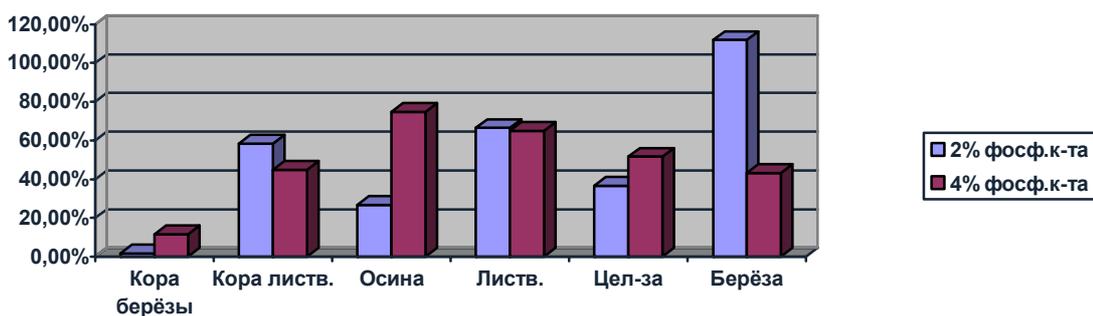
а



б



в



г

Рисунок 1 – Свойства активных углей в зависимости от целлюлозосодержащего сырья: а – выход угля; б - суммарная пористости по воде; в - адсорбционная активность по йоду; г - осветляющая способность по метиленовому голубому.

Из полученных данных можно следует, что можно получать активированные угли с малыми затратами и достаточно высокими выходами, обладающие хорошими показателями, из отходов древесины. Это решает некоторые современные проблемы: утилизация отходов, а следовательно улучшение экологической ситуации; производство полезных материалов из отходов, с меньшими энергетическими затратами и не требующее сложного аппаратного оформления, и как следствие явное снижение экономических затрат на производство.

Список литературы:

1. Кольшкин Д.А., Михайлова К.К. Активные угли: Л., Химия, 1972.-57с.
2. Козлов В.Н. Пиролиз древесины. Под ред. Академика И.П.Бардина. АН СССР, М., 1952.-258с.
3. Оффман К.Б., Петров В.С., Ефремов А.А. Закономерности пиролиза скорлупы кедровых орехов с образованием древесного угля в интервале температур 200 – 500 °С. Химия растительного сырья. 1999, №2, 61-64 с.

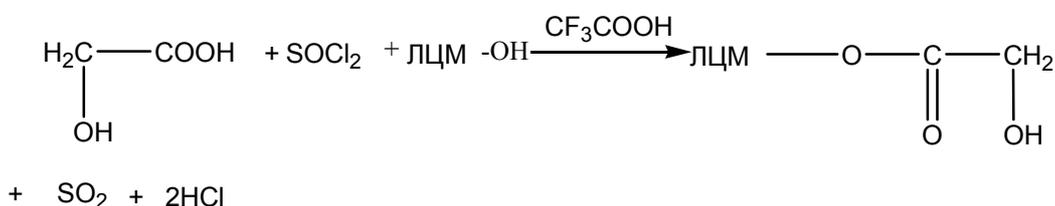
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛУЗГИ ПОДСОЛНЕЧНИКА С АЛИФАТИЧЕСКИМИ ОКСИКИСЛОТАМИ В ПРИСУТСТВИИ ТИОНИЛХЛОРИДА В СРЕДЕ ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Лысов А.В. - студент, Князева Н.В. - аспирант, Коньшин В.В.- к.х.н., доцент,
 Чемерис М.М. – д.х.н., профессор
 Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова,
 (г. Барнаул)

Различные производные алифатических оксикислот в настоящее время имеют большое практическое значение. Полимеры, получаемые на их основе, обладают способностью разлагаться с выделением безопасных для окружающей среды CO₂ и воды [1].

В данной работе приведены результаты переработки отходов производства - лузги подсолнечника с целью получения ценных полимеров, содержащих в связанном виде биоразлагаемые алифатические оксикислоты (на примере гликолевой кислоты).

Лузга подсолнечника (предварительно обессмоленная и предгидролизованная по методикам, приведенными в работе [2]) была обработана смесью, состоящей из гликолевой кислоты, тионилхлорида и трифторуксусной кислоты:



где ЛЦМ-ОН – предгидролизованная и обессмоленная лузга подсолнечника.

В качестве осадителей реакции ацилирования использовались вода, ацетон, этиловый и изопропиловый спирты. Содержание связанной гликолевой кислоты определяли методом обратного потенциометрического титрования по методике, приведенной в работе [3]. Количество прореагировавших гидроксильных групп (C_{ОН}, %) рассчитывали по формуле:

$$C_{\text{ОН}} = \frac{17 * C_{\text{Ац.}} / 59,05}{1 - (0,58 * C_{\text{Ац.}} / 59,05)},$$

где C_{Ац.} – содержание ацильных групп гликолевой кислоты, в %;

$$C_{\text{Ац.}} = C_{\text{Г.К.}} / 1.288;$$

1.288 = M_{Г.К.} / M_{Ац.}, (M_{Г.К.} – молярная масса гликолевой кислоты; M_{Ац.} – молярная масса ацильных групп гликолевой кислоты).

Характеристика продуктов реакции (ацилированных гликолевой кислотой лигноцеллюлозных материалов) в зависимости от выбранного осадителя представлены в таблице 1.

Во всех случаях выход продуктов не превышает 90 %, что свидетельствует о процессах деструкции и растворения продуктов ацилирования лузги подсолнечника гликолевой кислотой в используемых осадителях. Содержание связанной гликолевой кислоты в ацилированных лигноцеллюлозных материалах, согласно данным химического анализа, составляет 10,9-13,8 %, что соответствует 3,5-4,6 % прореагировавших ОН-групп.

Таблица 1. Характеристика ацилированных лигноцеллюлозных материалов, полученных из лузги подсолнечника

Осадитель	Выход* ацилированного лигноцеллюлозного материала, %	Содержание связанной гликолевой кислоты, %	Количество прореагировавших ОН-групп, %
Вода	77,4	13,1	4,4
Ацетон	77,8	13,8	4,6
Этанол	81,7	12,3	4,0
Изопропиловый спирт	87,5	10,9	3,5

* - выход сложных эфиров целлюлозы с оксикислотами определен относительно исходной навески лузги подсолнечника.

Ацилированные ЛЦМ исследовали методом ИК-спектроскопии. Отнесение полос поглощения производили в соответствии с данными работы [4]. Наличие группы полос в области $3200-3400\text{ см}^{-1}$ отнесено к валентным колебаниям ОН-групп ЛЦМ и гликолевой кислоты. Полоса в области 730 см^{-1} соответствует валентным колебаниям С=О-групп в ацильном радикале гликолевой кислоты.

Таким образом, установлено, что продукты ацилирования лузги подсолнечника содержат в связанном виде биоразлагаемое вещество – гликолевую кислоту.

Литература

1. Фомин В.А., Гузев В.В. Биоразлагаемые полимеры, состояние и перспективы использования // Пластические массы, 2001, № 2, с. 42–46.
2. Мусько Н. П., Чемерис М. М. Химический анализ древесины: Методические указания по химии древесины. Алт. гос. техн. ун-т им. И. И. Ползунова.- Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2004.- С. 36.
3. Беушев А.А., Коньшин В.В., Чемерис М.М., Чемерис Н.А. Исследование продуктов взаимодействия лигноцеллюлозных материалов с ацилирующими системами: «аминоуксусная кислота – тионилхлорид – трифторуксусная кислота» и «аминоуксусная кислота – уксусный ангидрид». // Ползуновский вестник. - Барнаул, 2004. - № 4, С. 34-37.
4. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ, ИК, ЯМР и масс-спектроскопии в органической химии. М.: Изд-во Московского университета, 1979, 240 с.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОРДЫ ДРЕВЕСИНЫ И УСЛОВИЙ ПРЕДОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С АЛИФАТИЧЕСКИМИ ОКСИКИСЛОТАМИ.

Попова А.Б. –студент, Князева Н.В.- аспирант, Коньшин В.В. –к.х.н., доцент,
 Чемерис М.М.- д.х.н., профессор
 Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

Сложные эфиры целлюлозы с алифатическими оксикислотами являются материалами, сочетающими в себе различные ценные свойства, среди которых наиболее важным является биodeградируемость (способность разлагаться до безвредных для живой природы компонентов - CO_2 и H_2O). В связи с этим синтез данных производных целлюлозы представляется перспективным и актуальным.

С целью получения пластичных биodeградируемых материалов нами впервые осуществлена обработка предобработанной древесины системой «тионилхлорид – алифатическая оксикислота – трифторуксусная кислота (ТФУК)». Основным достоинством

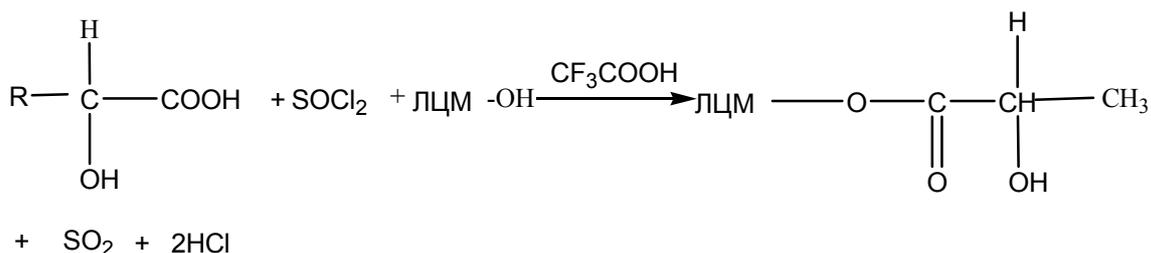
ТФУК является возможность ее использования в процессе ацилирования целлюлозосодержащего сырья как активирующего агента [1-3], катализатора [4, 5] и реакционной среды.

Для исследований использовали предварительно обработанные опилки древесины березы и сосны фракцией 0,40-0,75 мм (лигноцеллюлозный материал – ЛЦМ). Предварительная обработка, как известно, используется для активации древесины в различных химических процессах. В данном случае предобработка проведена 2 способами:

1) взрывной автогидролиз (ВАГ) – это кратковременная обработка древесной щепы или опилок перегретым водяным паром с последующим быстрым снижением давления до атмосферного (декомпрессия);

2) предгидролиз – обработка древесины 0,5%-1% раствором H_2SO_4 с целью удаления гемицеллюлоз.

Схема ацилирования ЛЦМ может быть представлена следующим образом:



Для полученных продуктов определяли выход (в % от исходной навески древесины), содержание связанных оксикислот и степень замещения. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Влияние предобработки на характеристики изучаемых сложных эфиров целлюлозы.

Порода древесины	Вид предобработки	Введенные оксикислоты	Выход, %	Содержание связанной оксикислоты	Степень замещения
Сосна	ВАГ	Гликолевая	95,8	15,1	0,36
		Молочная	99,6	31,2	0,76
	Предгидролиз	Гликолевая	98,0	16,0	0,39
		Молочная	91,7	31,0	0,75
Береза	ВАГ	Молочная	90,8	32,8	0,80
	Предгидролиз	Молочная	83,0	27,2	0,63

Условия проведения реакции при ацилировании древесины при температуре – 40°C гликолевой кислотой, 30°C молочной кислотой; продолжительность процесса – 3 часа.

Результаты, представленные в таблице 1, позволяют сделать следующие выводы:

1. Содержание связанной молочной кислоты и степени замещения в сложных эфирах целлюлозы, выше, чем содержание связанной гликолевой кислоты в ацилированной целлюлозе;
2. Выход сложных эфиров целлюлозы, полученных из древесины сосны выше, чем выход сложных эфиров целлюлозы, полученных из древесины березы. Данное обстоятельство можно объяснить повышенным содержанием целлюлозы в древесине хвойных пород по сравнению с лиственными.

Список литературы:

1. Ревельская Л.Г., Хрипунов А.К., Пуркина А.В., Кленкова Н.И., Борисова Т.И. К изучению процесса ацилирования целлюлозы в среде ТФУК и её ангидрида // Химия древесины.-1980.-№ 4.-с. 32-36.

2. Крестов Г.А., Мясоедова В.В., Алексеева О.В. Вязкостные свойства растворов целлюлозы и триацетатов целлюлозы в смесях трифторуксусной кислоты с хлороформом при 288-308 К // Химия древесины.-1987.-№ 1.-с. 48-51.

3. Мясоедова В.В., Крестов Г.А., Алексеева О.В., Белов С.Е. Жидкокристаллическое состояние неводных растворов триацетилцеллюлозы и сохранение мезоморфных структур в плёнках // Химия древесины.-1988.-№ 6.-с. 15-19.

4. Хрипунов А.К., Козьмина, О.П., Штенникова И.Н. и др. Эфиры целлюлозы и жирноароматических кислот // Журнал прикладной химии.-1970.-т. 43.-№ 11.-с. 2581-2583.

5. Салин Б.Н., Чемерис М.М. Механизм реакции ацилирования целлюлозы в среде трифторуксусной кислоты // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология.-1999.-вып. 5.-с. 16-20.

УНИВЕРСАЛЬНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИНАМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ УГЛЕЙ И УСТАНОВКА ДЛЯ ЕГО ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

Богатырев М.В. – студент, Карчевский Д.Ф. – аспирант, Беушев А.А. – к.х.н.. старший преподаватель.

Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

В системах газоочистки, рекуперации летучих растворителей из газовых смесей широко применяются активные угли [2]. Следовательно, актуальна проблема контроля качества применяемых активных углей.

Все методы определения динамической активности углей основаны на следующем. Через слой активного угля определенной высоты, помещенного в динамическую трубку определенного диаметра, пропускают воздух, содержащий пары адсорбируемого вещества с определенной концентрацией. Как правило, в качестве эталонного вещества применяют бензол или хлористый этил. Фиксируют время эффективного удерживания паров активным углем до появления паров адсорбируемого вещества за слоем активного угля при его насыщении (проскока) [1].

Момент появления адсорбируемого вещества за слоем адсорбента определяют при помощи интерферометра или термохимических газоанализаторов. При этом величина определенной динамической активности зависит от чувствительности прибора применяемого для определения проскока.

Нами предлагается метод определения динамической активности углей с использованием автоматического инфракрасного спектрофотометра ИКС-40 в качестве детектора для определения исходной концентрации вещества в газовой смеси и регистрации проскока.

Достоинствами данного метода являются точность определения концентрации вещества в газовой фазе, универсальность в отношении определяемых веществ и удобство обработки полученных результатов.

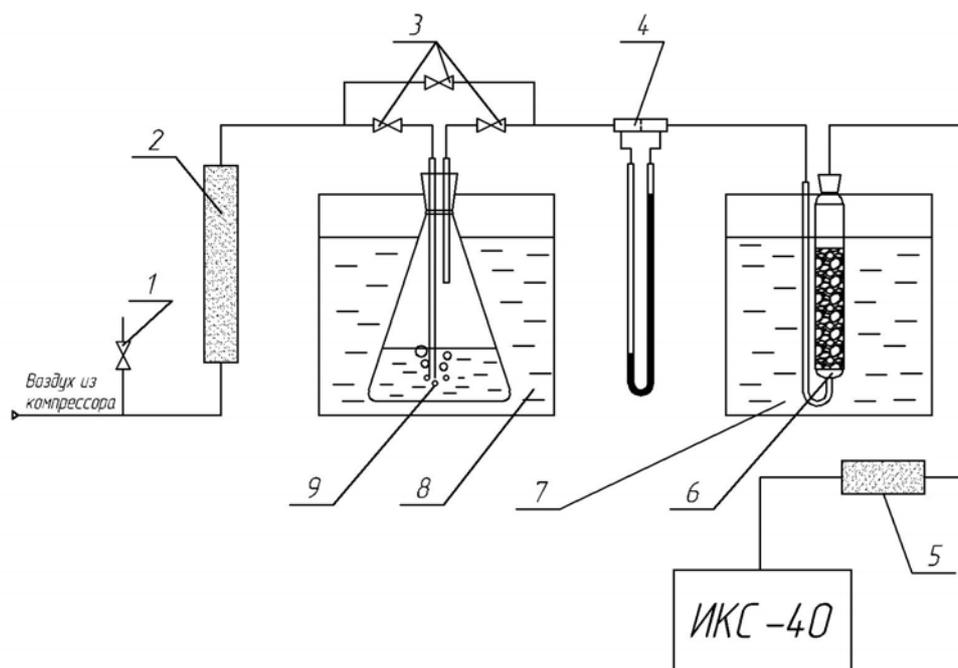


Рисунок 1- Схема установки для определения динамической активности. 1 – вентиль для регулировки расхода воздуха; 2 – трубка с CaCl₂, 3 – краны регулировки концентрации адсорбируемого вещества; 4 – дифманометр; 5 – фильтр; 6 – динамическая трубка; 7,8 – термостат, 9 – испаритель адсорбируемого вещества.

Инфракрасный спектрофотометр ИКС-40 при определении динамической активности работает в режиме «КИНЕТИКА» фиксируя величину оптической плотности паров, прошедших динамическую трубку, через заданные промежутки времени. При этом строится кривая зависимости оптической плотности от времени, которая затем может быть преобразована в кривую эффективности – зависимость концентрации от времени - делением величины оптической плотности на коэффициент, учитывающий длину оптического пути в кювете и коэффициент молярного поглощения. Для полученных зависимостей возможно определение динамической и статической активностей для найденных величин времени проскока и полного насыщения.

Данный метод позволяет проводить определение концентрации по любой выбранной полосе поглощения определяемого вещества в инфракрасной области, что делает практически неограниченным число летучих веществ, по которым может быть определена величина динамической активности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кольшкин Д.А., Михайлова К.К. Активные угли: Л., Химия, 1972.-57с.
2. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1984.-592с.
3. Кенле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л.: Химия, 1984.- 216с.

АЦИЛИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ П-НИТРОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ СИСТЕМОЙ “ТИОНИЛХЛОРИД-ТРИФТОРУКСУСНАЯ КИСЛОТА”

Н.Г.Крылова - студент, М.Е.Уржумова - студент, А.В.Протопопов - ст.преподаватель
Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

Несмотря на большое разнообразие полимерных материалов, сложные эфиры целлюлозы до настоящего момента не потеряли своего значения. Это обусловлено рядом факторов. В первую очередь это возможность возобновляемости древесного сырья. Также важное значение имеет приобретение ряда ценных свойств при введении в состав целлюлозы ацильных групп, таких как растворимость в большом количестве органических растворителей, гидрофобность, окрашиваемость, повышенной термостойкостью, устойчивостью к окислению, действию светопогоды и радиации [1]. Следует ожидать, что сложные эфиры целлюлозы с п-нитробензойной кислотой должны обладать бактерицидными и инсектицидными свойствами, исходя из свойств п-нитробензойной кислоты. Поэтому нахождение новых методов синтеза таких эфиров представляет большой теоретический и практический интерес.

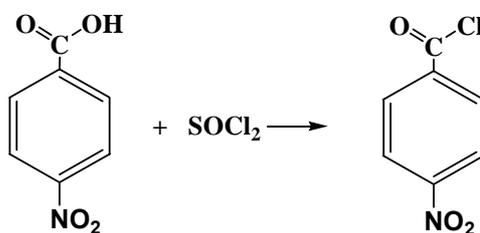
Синтез и свойства эфиров целлюлозы и ароматических и других кислот, содержащих ароматические заместители, систематически не изучены, хотя отдельные представители (бензоат, фенилацетат) были синтезированы в разное время с использованием ацилирующих агентов хлорангидридов соответствующих кислот [2], а также ангидрида трифторуксусной кислоты [3].

В связи с тем, что ацилирование древесины ароматическими кислотами не изучено нами. В качестве неводного растворителя целлюлозы в настоящее время большое значение приобретает ТФУК. Основным достоинством ТФУК является то, что она в процессе ацилирования целлюлозы и целлюлозосодержащего сырья может использоваться как активирующий агент [3], катализатор [4,5] и реакционная среда.

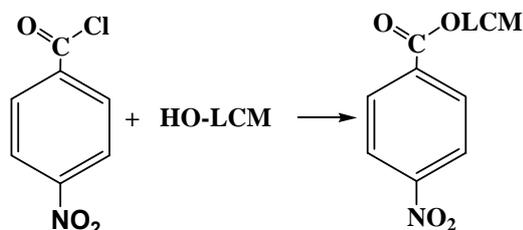
Хорошая растворимость целлюлозы в ТФУК позволяет использовать этот органический растворитель для реакций с участием древесного комплекса, что в свою очередь позволяет проводить процесс ацилирования древесного комплекса в гомогенной среде. А также убирает необходимость выделять чистую целлюлозу для проведения реакции ацилирования была поставлена цель изучения ацилирования древесины п-нитробензойной кислотой. За основу была взята методика [4]. Синтез проводился в круглодонной колбе, снабженной механической мешалкой, форштосом и обратным холодильником. В колбу помещали обессмоленные и предгидролизированные опилки древесины осины *Populus tremula* (лигноцеллюлозный материал – ЛЦМ), и заливали предварительно приготовленной ацилирующей смесью, состоящей из п-нитробензойной кислоты, трифторуксусной кислоты (ТФУК) и тионилхлорида (ТХ). Ацилирование ЛЦМ проводили в термостате в течение определённого времени.

Приготовление ацилирующей смеси состоит из следующих стадий:

- добавление тионилхлорида к смеси и выдерживание при постоянной температуре до полного взаимодействия:



Образовавшийся хлорангидрид п-нитробензойной кислоты впоследствии взаимодействует с ЛЦМ:



Полученный ацилированный ЛЦМ высаживался в воду и промывался на фильтре Шотта от ТФУК и не прореагировавшей п-нитробензойной кислоты. Ацилированные ЛЦМ исследовались методом ИК – спектроскопии и методом потенциометрического титрования на содержание связанной кислоты. По полученным данным рассчитана степень замещения. Данные по анализу представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты ацилирования ЛЦМ п-нитробензойной кислотой

Время проведения синтеза, ч	Температура синтеза АЦ, °С			
	25	35	45	55
2	48,7	51,7	53,82	58,4
3	63,13	55,8	-	50,5

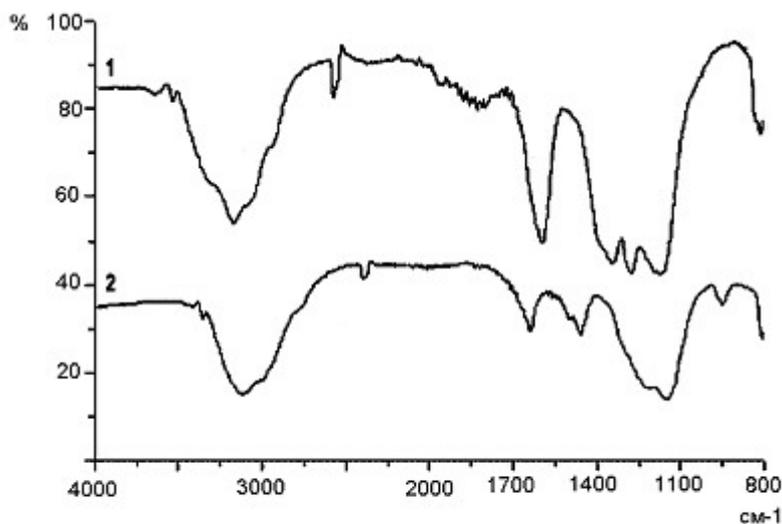


Рисунок 1 - ИК-спектры ацилированных ЛЦМ:
1 - полученный при 25⁰С, 2 - полученный при 45⁰С.

Анализ ацилированных ЛЦМ методом ИК – спектроскопии показал наличие полос поглощения в областях 3300-3000 (валентные колебания NH₂ – групп и С – Н связи в ароматическом кольце); 1730 - 1750 см⁻¹ (валентные колебания СО – групп в сложных эфирах); 1610 – 1450 см⁻¹ (малоинтенсивные полосы, ответственные за колебания ароматического кольца).

Список литературы

1. Азаров В.Н., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: Учебник для вузов. СПб.: СПбЛТА, 1999. 628 с.

2. Крестов Г.А., Мясоедова В.В., Алексеева О.В. Вязкостные свойства растворов целлюлозы и триацетатов целлюлозы в смесях трифторуксусной кислоты с хлороформом при 288-308 К // Химия древесины.-1987.-№ 1.-с. 48-51.
3. Мясоедова В.В., Крестов Г.А., Алексеева О.В., Белов С.Е. Жидкокристаллическое состояние неводных растворов триацетилцеллюлозы и сохранение мезоморфных структур в плёнках // Химия древесины.-1988.-№ 6.-с. 15-19.
4. Хрипунов А.К., Козьмина, О.П., Штенникова И.Н. и др. Эфиры целлюлозы и жирноароматических кислот // Журнал прикладной химии.-1970.-т. 43.-№ 11.-с. 2581-2583.
5. Салин Б.Н., Чемерис М.М. Механизм реакции ацилирования целлюлозы в среде трифторуксусной кислоты // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология.- 1999.-вып. 5.-с. 16-20.
6. Роговин З.А. Химия целлюлозы. – М.: Химия, 1972. 520 с.
7. Cellulose ester of aromatic carboxylic acid / Kawamoto Hiroshi, Okazaki Masaki, Sata Hiroaki, Kawanishi Hiroyuki / Евр. пат. EP1215216A1, Jun. 19, 2002.
8. Патент РФ №2186784. Способ получения сложного эфира целлюлозы/ Шабалин В.Г., Чемерис М.М., Чемерис Н.А., Саньков Р.Б., Гузеев Н.Ю., Коньшин В.В.// БИ. – 2002 - №22.