

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«АЛТАЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Химический факультет

Кафедра органической химии

**ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ
ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МВИ**
(выпускная квалификационная работа специалиста)

Выполнил студент
5 курса, 622 группы

(подпись)
Дмитрий Евгеньевич Вовченко

Научные руководители
доктор хим. наук, профессор
преподаватель

(подпись) Н. Г. Базарнова

ассистент

(подпись) Е. Ю. Кушнир

Председатель ГЭК
доктор хим. наук, доцент

(подпись) В. В. Коньшин

Допустить к защите
Зав. кафедрой, доктор хим. наук,
профессор

(подпись) Н. Г. Базарнова

«____» _____ 2017 г.

Работа защищена

«____» _____ 2017 г.

Оценка _____

Барнаул 2017

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«АЛТАЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Химический факультет

Кафедра органической химии

УТВЕРЖДАЮ

Декан химического факультета
доктор хим. наук, профессор

_____ Н. Г. Базарнова

« ____ » _____ 2017 г.

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой
доктор хим. наук, профессор

_____ Н. Г. Базарнова

« ____ » _____ 2017 г.

ЗАДАНИЕ

на выпускную квалификационную работу студента Д. Е. Вовченко
Тема: Изучение свойств целлюлозы, полученной из древесины сосны под
воздействием МВИ
(утверждена приказом по АлтГУ от _____ № _____).

Срок сдачи студентом работы _____.

Содержание работы:

- 1) Сделать литературный обзор по теме.
- 2) Провести количественный анализ древесины сосны.
- 3) Провести эксперимент по получению целлюлозы из древесины сосны под воздействием МВИ, используя растворы надуксусной кислоты различного состава.
- 4) Определить среднюю степень полимеризации образцов полученной целлюлозы.
- 5) Провести анализ ИК-спектров образцов деструктированной и микрокристаллической целлюлозы.
- 6) Провести обсуждение полученных результатов.

Дата выдачи задания _____

Научные руководители: _____

Студент _____

Реферат

Выпускная квалификационная работа 70 с., 20 рис., 87 источников
ЦЕЛЛЮЛОЗА, НАДУКСУСНАЯ КИСЛОТА, МИКРОВОЛНОВОЕ
ИЗЛУЧЕНИЕ, СТЕПЕНЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, ВЫХОД, ДРЕВЕСИНА
СОСНЫ

Объектом исследования является процесс получения целлюлозы из древесного сырья с использованием надуксусной кислоты и микроволнового излучения.

Цель работы – исследование влияния условий делигнификации древесины сосны надуксусной кислотой под воздействием МВИ на характеристики получаемой целлюлозы.

В различных условиях окислительно-гидролитической обработки древесины сосны надуксусной кислотой получены образцы целлюлозы с различными характеристиками. Изучено влияние способа нагрева, продолжительности обработки, концентраций растворов надуксусной кислоты, концентраций серной кислоты в реакционной смеси и жидкостного модуля на характеристики получаемой целлюлозы. Образцы целлюлозы исследованы методами вискозиметрии и ИК-спектроскопии.

В результате исследования определены условия получения целлюлозы из древесины сосны надуксусной кислотой в одну стадию под воздействием микроволнового излучения.

Abstract

Final qualifying work 70 p., 20 fig., 87 sources
CELLULOSE, PERACETIC ACID, MICROWAVE RADIATION,
DEGREE OF POLIMERIZTION, WOOD PINE, YELD

The object of study is the process of obtaining cellulose from lignocellulosic raw materials using peracetic acid and microwave radiation.

The aim is to investigate the influence of delignification conditions of pine wood from peroxyacetic acid under the influence of microwave radiation on the characteristics of the resulting cellulose. In various conditions of oxidative-hydrolytic treatment of pine wood with peracetic acid, cellulose samples with different characteristics were obtained. The influence of the heating method, the processing time, the concentrations of the peracetic acid solutions, the concentrations of sulfuric acid in the reaction mixture and the liquid module on the characteristics of the resulting cellulose was studied. Samples of cellulose were studied by viscometric and IR spectroscopy.

As a result, the conditions for obtaining cellulose from pine wood by peracetic acid in one stage under the influence of microwave radiation are determined.

Содержание

Введение.....	6
1 Современное состояние вопроса получения целлюлозы.....	9
1.1 Химический состав древесины.....	9
1.2.1 Целлюлоза.....	10
1.2.2 Нецеллюлозные полисахариды	11
1.2.3 Лигнин.....	12
1.2 Получение целлюлозы из растительного сырья	14
1.2.1 Растительное сырье для получения целлюлозы	14
1.2.2 Методы получения целлюлозы из древесины.....	16
1.3 Делигнификация растительного сырья надуксусной кислотой	20
1.4 Интенсификация деструкции растительных полимеров под воздействием микроволнового излучения.....	23
1.4.1 Взаимодействие микроволнового излучения с веществом	24
1.4.2 Делигнификация, отбелка и гидролиз целлюлозных материалов под воздействием микроволнового излучения.....	25
2 Экспериментальная часть.....	27
2.1 Химический анализ исходной древесины	27
2.2 Приготовление и анализ растворов надуксусной кислоты.....	28
2.2.1 Приготовление надуксусной кислоты	28
2.2.2 Анализ растворов надуксусной кислоты	29
2.3 Получение целлюлозы под воздействием микроволнового излучения	30
2.4 Определение средней степени полимеризации целлюлозы	30
2.4.1 Приготовление раствора кадоксена	30
2.4.2 Анализ раствора кадоксена	31
2.4.3 Определение средней степени полимеризации	32
2.5 Регистрация ИК-спектров целлюлозосодержащих продуктов	33
2.6 Определение индексов кристалличности целлюлозы.....	34
2.7 Техника безопасности.....	34

2.7.1 Меры предосторожности при работе со стеклянной посудой	35
2.7.2 Меры предосторожности при работе с электроприборами	36
2.7.3 Меры предосторожности при работе с горючими и легковоспламеняющимися веществами.....	36
2.7.4 Меры предосторожности при работе с токсичными и агрессивными веществами.....	37
3 Свойства целлюлозы, полученной из древесины сосны под воздействием микроволнового излучения	40
3.1 Влияние состава растворов надуксусной кислоты на характеристики полученной целлюлозы	40
3.2 Влияние микроволнового излучения на характеристики целлюлозы, полученной из древесины надуксусной кислотой.....	48
3.3 Влияние жидкостного модуля на характеристики полученной целлюлозы.....	52
Заключение	60
Библиографический список	61

ВВЕДЕНИЕ

Целлюлоза – самый распространенный органический полимер, естественное воспроизводство которого составляет от 10^{10} до 10^{11} т в год. В настоящее время она является наиболее востребованным продуктом химической переработки растительного сырья, из которого в крупных масштабах производят повсеместно используемые изделия и материалы. Роль целлюлозы в качестве возобновляемого сырья постоянно возрастает.

Одно из основных направлений промышленного использования целлюлозы – ее химическое модифицирование с целью получения производных и материалов с практически ценными свойствами. В качестве сырья для химической переработки в основном используются высококачественные виды технических целлюлоз с низким содержанием остаточного лигнина и оптимальным фракционным составом.

Методы делигнификации древесного и недревесного сырья, широко применяемые в настоящее время, не позволяют за одну стадию химической обработки добиваться максимально возможного отделения целлюлозы от сопутствующих ей компонентов. Для удаления остаточного лигнина и низкомолекулярных фракций полисахаридов технические целлюлозы подвергают стадиям отбели и облагораживания. Существенный недостаток широко применяемых методов получения и отбели целлюлозы – образование вредных серо- и хлорорганических соединений.

В настоящее время во всем мире интенсивно проводятся исследования по усовершенствованию методов получения целлюлозы, направленные на решение таких задач как максимальное использование растительного сырья, снижение энергетических затрат, защиту окружающей среды, интенсификацию производственных процессов, улучшение качества продукции и сокращение расхода хлорных отбеливающих реагентов.

Одним из перспективных путей решения перечисленных проблем является практическое внедрение окислительных и окислительно-

органосольвентных методов делигнификации, основанных на окислительной деструкции лигнина надуксусной кислотой, которая в настоящее время считается самым эффективным делигнифицирующим и отбеливающим реагентом, не уступающим по активности кислороду и пероксиду водорода.

С другой стороны, высокая стоимость и низкая стабильность надуксусной кислоты при повышенных температурах, препятствуют ее масштабному применению в химико-технологических процессах получения и отбеливания целлюлозы. По этой причине влияние условий делигнификации растительного сырья надуксусной кислотой на характеристики получаемой целлюлозы в настоящее время не достаточно подробно исследовано.

Изучение влияния условий делигнификации растительного сырья надуксусной кислотой на характеристики получаемой целлюлозы – актуальное направление исследований, практическая значимость которого раскрывается в поиске путей повышения эффективности расхода термически нестабильного делигнифицирующего реагента и возможности получения целлюлозы в условиях контролируемого нагрева.

Достаточно простым в применении методом контролируемого нагрева, позволяющим интенсифицировать химические превращения, является прерывистое воздействие на реакционные смеси микроволновым излучением (МВИ). В отличие от поверхностного нагрева, осуществляемого путем конвекции, теплопроводности и радиации, воздействие МВИ вызывает быстрый внутренний нагрев по всему объему облучаемого материала.

Целью настоящей работы является изучение свойств целлюлозы, полученной делигнификацией древесины сосны под воздействием МВИ.

Для достижения цели исследования были поставлены следующие задачи:

1. Провести эксперимент по получению целлюлозы из древесины сосны надуксусной кислотой под воздействием МВИ.

2. Определить выход и среднюю степень полимеризации (СП) образцов полученной целлюлозы.

3. Охарактеризовать структурные особенности полученных образцов целлюлозы методом ИК-спектроскопии.

4. Оценить влияние условий окислительно-гидролитической обработки древесины сосны надуксусной кислотой на характеристики получаемой целлюлозы.

1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В настоящее время основным сырьем для постоянно растущего производства целлюлозы и волокнистых полуфабрикатов служит древесина [1]. В мировом масштабе ее доля в сырьевой базе целлюлозной промышленности составляет около 90 %, а доля недревесного сырья всего 10 % [2]. В отдельных странах на производство целлюлозы расходуется от 1/7 до 1/3 общего количества заготавливаемой древесины [3].

Качество древесины как сырья для производства целлюлозы зависит от характеристики ее волокон, объемной массы и химического состава. Химический состав древесины играет решающую роль в ее способности поддаваться варке на целлюлозу под действием определенных реагентов, обуславливает выход целлюлозы, а также состав и выход побочных продуктов целлюлозного производства [3].

1.1 Химический состав древесины

Древесина является сложной полимерной композицией, на 85–95 % состоящей из высокомолекулярных веществ – целлюлозы, нецеллюлозных полисахаридов (в основном гемицеллюлоз) и лигнина [4]. Большинство пород лиственной древесины отличается от хвойной древесины бóльшим содержанием гемицеллюлоз и меньшим содержанием лигнина, особенно его менее реакционноспособных фракций, нерастворимых в кислотах [3].

Наряду с высокомолекулярными компонентами древесина содержит экстрактивные (2–14 % [5]) и минеральные вещества (0,2–1,7 % [6]). Среди экстрактивных веществ хвойной древесины преобладают смоляные кислоты, в то время как в лиственной древесине преобладают жирные кислоты [3]. В состав минеральных веществ входят кальций, калий, натрий, магний, в меньших количествах фосфор, кремний и другие элементы [6].

1.2.1 Целлюлоза

Макромолекулы целлюлозы построены из элементарных звеньев D-глюкозы, соединенных β -(1 $\rightarrow$ 4)-гликозидными связями в линейные неразветвленные цепи (рисунок 1). Элементарное звено макромолекулы целлюлозы имеет конформацию кресла с экваториально расположенными группами OH и CH₂OH. СП нативной целлюлозы в составе древесины по данным вискозиметрических измерений составляет более 10000 [7].

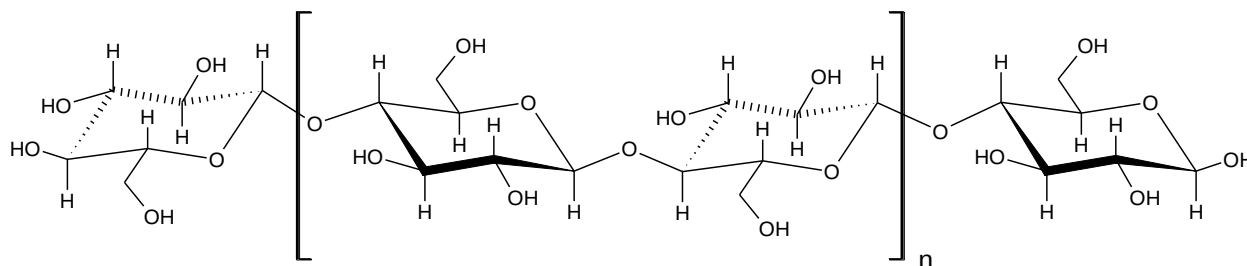


Рисунок 1 – Строение макромолекулы целлюлозы

Для нативной целлюлозы характерно наличие на кривой молекулярно-массового распределения (ММР) одного узкого максимума. Целлюлоза, полученная из природного сырья, обладает значительной полидисперсностью по молекулярной массе. Кривые ММР целлюлозы, выделенной из древесины лиственных пород, имеют один максимум. Кривые ММР целлюлозы из хвойной древесины характеризуются двумя-тремя максимумами [8].

Теоретически рассчитанная конформация макромолекулы целлюлозы дает жесткую спираль с шагом, равным двум-трем элементарным звеньям, стабилизированную внутримолекулярными водородными связями [8]. В надмолекулярной структуре природной целлюлозы наиболее вероятно образование внутримолекулярных водородных связей O2H2...O6' и O3'H3'...O5 и межмолекулярной водородной связи O6'H6'...O3" [9].

Основными элементами надмолекулярной структуры целлюлозы являются элементарные фибриллы – ассоциаты макромолекул диаметром до 3,5 нм, содержащие от 600 до 1500 макромолекул. Они образуют более крупные ассоциаты с поперечным сечением от 4 до 10–20 нм и длиной до

1 мкм – микрофибриллы [8]. В стенке древесной клетки эти образования «цементируются» аморфной матрицей из лигнина и гемицеллюлоз [4].

Для целлюлозы характерно аморфно-кристаллическое состояние с несколькими типами организаций полисахарида: кристаллическая структура, аморфное состояние, поверхностная целлюлоза кристаллических доменов и паракристаллическая целлюлоза [9]. По данным электронной микроскопии длина кристаллитов природной целлюлозы составляет 65–220 нм. Степень кристалличности древесной целлюлозы составляет 64–74 % [8].

В растениях присутствует кристаллическая структура целлюлозы I, характеризующаяся параллельным расположением индивидуальных цепей. Кристаллическая структура целлюлозы I состоит из двух модификаций – I α и I β . I α фаза представлена триклинной элементарной ячейкой, а I β фаза – моноклинной. Обе модификации кристаллической целлюлозы содержатся во всех источниках целлюлозы, но в разных пропорциях [9, 10].

1.2.2 Нецеллюлозные полисахариды

Нецеллюлозные полисахариды стенки древесной клетки подразделяют на пектиновые вещества и гемицеллюлозы (связующие гликаны). Большинство полисахаридов гемицеллюлоз имеют способность связываться с микрофибриллами целлюлозы, на чем основана, как предполагается, их функциональная роль. Способность связываться с целлюлозой выявлена и у некоторых пектиновых веществ [10].

Пектиновые вещества – кислые полисахариды, содержащие в своем составе галактуроновую кислоту. К ним относятся полигалактуроновая кислота, гомополимер из остатков D-галактуроновой кислоты, находящихся в пиранозной форме и связанных α -(1→4)-связями, и более сложные по строению рамногалактуронаны I и II, макромолекулы которых имеют боковые цепочки из галактанов, арабинанов и арабиногалактанов [10].

Гемицеллюлозами называют полисахариды стенок клеток растений (кроме пектиновых веществ и крахмала), растворимые в разбавленных

растворах щелочей и гидролизующиеся разбавленными кислотами [12–14]. Гемицеллюлозы различных видов растений отличаются составом звеньев в макромолекуле, различным строением ее основной и разветвленной частей, разнообразием типов гликозидных связей [15].

Среди гемицеллюлоз имеются как гомо-, так и гетерогликаны. Макромолекулы гемицеллюлоз могут включать в себя звенья таких моносахаридов как ксилоза, арабиноза, манноза, глюкоза, галактоза, рамноза и фруктоза [15]. Большинство гемицеллюлоз – нейтральные молекулы, однако в некоторых типах встречается глюкуроновая кислота [10]. СП гемицеллюлоз, как правило, находится в диапазоне 30–300 [15].

По типу моносахарида, участвующего в построении основной цепи, гемицеллюлозы классифицируют на гексозаны и пентозаны. В древесине хвойных пород содержание пентозанов составляет 9–11 %, лиственных – 25–27 % [13]. В древесине хвойных пород по содержанию преобладают глюкоманнан и галактоглюкоманнан. Лиственная древесина содержит повышенное количество 4-О-метилглюкуроноксила [15].

1.2.3 Лигнин

Лигнин – нерегулярный, сильно разветвленный гетерополимер сложного строения, состоящий из мономерных единиц гваяцилпропанового, синрингилпропанового и *n*-оксифенилпропанового типа (рисунок 2). Лигнин хвойных пород состоит из мономеров первого типа, лиственный лигнин – из смеси гваяцилпропановых и синрингилпропановых единиц. Содержание остатков *n*-оксифенилпропана в древесном лигнине чаще всего невелико [16].

Фенилпропановые мономерные единицы лигнина содержат в своем составе различные функциональные группы: метоксильные группы типа арилалкилового эфира, гидроксильные (фенольные, алифатические и енольные) группы, карбонильные (альдегидные и кетонные) группы. В незначительном количестве природный лигнин содержит двойные углерод-углеродные связи и алифатические карбоксильные группы [17].

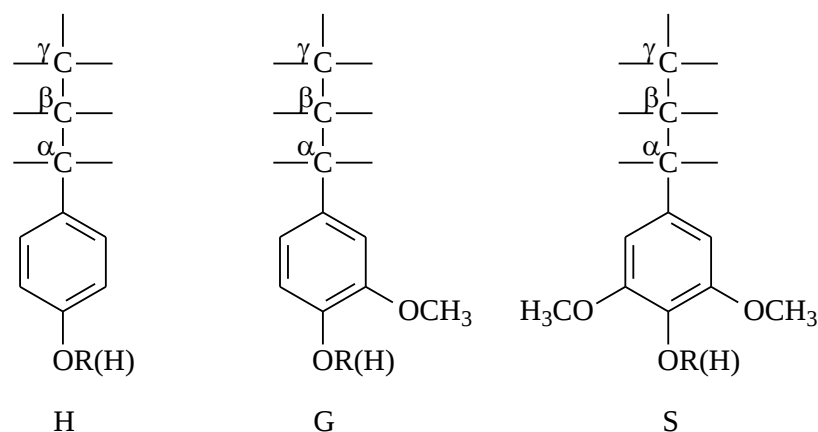


Рисунок 2 – Мономерные единицы макромолекулы лигнина:

H – *p*-оксифенилпропановые; G – гваяцильные; S – сиригильные

Мономерные единицы лигнина соединены простыми эфирными или одинарными углерод-углеродными связями. Основными типами простой эфирной связи в лигнине являются связи алкил–О–арил β –О–4 и α –О–4, связи арил–О–арил 4–О–5 и 4–О–1 и связи алкил–О–алкил α –О– γ и γ –О– γ . Углерод-углеродная связь представлена связями алкил–арил β –5 и α –6, связями алкил–арил β –1, а также связями арил–арил 5–5 и 5–1 [18].

Пространственная структура лигнина характеризуется как сетка, представляющая собой конгломерат коротких линейных цепей, поперечно связанных в различных направлениях. С нецеллюлозными полисахаридами лигнин образует лигноуглеводные комплексы, в которых химическая связь лигнина с полисахаридами осуществляется через сложноэфирные, простые эфирные, ацетальные и фенолгликозидные группы [18].

Большая часть лигнина локализована в клеточной стенке, состоящей в основном из плотноупакованных макромолекул целлюлозы. Однако концентрация лигнина в срединной пластинке, образованной конгломератом сильно разветвленных и переплетенных небольших молекул лигнина, более чем в два раза выше, чем в клеточной стенке. Реакционная способность лигнина клеточной стенки и срединной пластинки различна [19].

1.2 Получение целлюлозы из растительного сырья

В промышленных масштабах производится техническая целлюлоза – волокнистый полуфабрикат, получаемый делигнификацией растительных материалов, в процессе которой удаляется бóльшая часть нецеллюлозных компонентов. Для очистки технических целлюлоз от примесей и придания им определенных физико-химических свойств, исходное сырье подвергают предгидролизу, а полученную целлюлозу – отбелке и облагораживанию [20].

По величине выхода технические целлюлозы классифицируют на полуцеллюлозу (60–80 %), целлюлозу высокого выхода (50–60 %) и целлюлозу нормального выхода (40–50 %). Наиболее делигнифицирована целлюлоза нормального выхода. По содержанию остаточного лигнина целлюлозы нормального выхода подразделяют на жесткие (3–8 %), среднежесткие (1,5–3 %) и мягкие (менее 1,5 %) [20].

Основные области применения технических целлюлоз – производство бумаги и картона, химическая переработка. Технические целлюлозы используются как сырье в производстве микрокристаллической и порошковой форм целлюлозы [21, 22]. Для получения микрокристаллической целлюлозы используют хлопковую целлюлозу и высококачественную регенерированную древесную целлюлозу [23, 24].

1.2.1 Растительное сырье для получения целлюлозы

Целлюлоза – природный полимер, который нельзя получить синтетически из более дешевых видов органического сырья, таких как уголь, природный газ и нефть. Она является основным органическим веществом, синтезируемым растениями [16]. Основными источниками целлюлозы являются древесина и хлопчатник. Альтернативными источниками служит биомасса сельскохозяйственных и технических культур [8].

В чистом виде целлюлоза содержится в хлопковых коробочках. Однако хлопок – трудоемкая сельскохозяйственная культура. Трудозатраты

на 1 т хлопка почти в 10 раз превышают трудозатраты на производство 1 т древесной целлюлозы. В противоположность этому получение целлюлозы из древесины является самым массовым и одним из экономически выгодных способов химической переработки древесины [16].

В целлюлозной промышленности в основном используется древесина хвойных пород – сосны и ели, и лиственных пород – тополя, березы, бука, дуба и осины. Древесина хвойных пород преимущественно используется в производстве целлюлозы, предназначенной для химической переработки и изготовления прочных бумаг и картона, древесина лиственных пород – в производстве полуцеллюлозы и целлюлозы для печатных бумаг [3].

В мировом масштабе целлюлозная промышленность характеризуется тенденцией к расширению применения древесины лиственных пород вместо хвойных, запасы которых постепенно истощаются. Для обеспечения сырьевой базы целлюлозной промышленности в ряде стран практикуется создание искусственных лесонасаждений из быстрорастущих пород, таких как тополь, эвкалипт, лиственница чешуйчатая и других [25].

Постоянно растущие объемы целлюлозно-бумажного производства в долгосрочной перспективе могут привести к дефициту широко используемых естественных лесных ресурсов. Одним из решений данной проблемы может стать использование биомассы недревесных растений в качестве источника целлюлозы [26]. Другой подход заключается в использовании древесных отходов лесоперерабатывающей промышленности [27].

Важным преимуществом использования недревесного сырья является его ежегодное воспроизводство. Однако разнообразие анатомических элементов тканей однолетних растений наряду с высоким содержанием пентозанов, силикатов и красящих веществ создает проблемы при получении целлюлозы из недревесного сырья способами делигнификации, широко применяемыми в промышленных масштабах [26].

На сегодняшний день производство целлюлозы из биомассы однолетних растений целесообразно в регионах с дефицитом древесного

сырья. Недревесная целлюлоза преимущественно производится в азиатских странах, прежде всего в Китае (12 млн т в год) и Индии (2 млн т в год). В значительных объемах недревесная целлюлоза производится в Пакистане (0,55 млн т в год), Тайване и Вьетнаме (по 0,45 млн т в год) [2].

Прочно укрепившимся направлением промышленного использования биомассы недревесных растений является производство высококачественных сортов целлюлозы для химической переработки из хлопкового сырья, стоимость которого намного выше по сравнению с древесиной и другими видами недревесного сырья. Целлюлоза для химической переработки, получаемая из хлопкового линта, содержит до 98,7 % α -целлюлозы [16].

В качестве источника целлюлозы также можно использовать отходы механической переработки древесины и отходы лесозаготовительной промышленности в виде щепы, опилок и стружки [13]. Необходимость утилизации этих отходов является одной из важнейших экологических проблем. Предложено множество технологических схем переработки вторичного древесного сырья, в том числе и химической [28].

В 2014 г. мировое производство древесной целлюлозы составило 172 млн т [29]. В настоящее время и в ближайшем будущем древесина остается востребованным сырьем в целлюлозной промышленности, а получение целлюлозы – важнейшим направлением химической переработки древесины. Производство качественной целлюлозы из дешевого однолетнего сырья требует более сложных технологических процессов.

1.2.2 Методы получения целлюлозы из древесины

Основные промышленные методы делигнификации растительного сырья основаны на взаимодействии лигнина с нуклеофильными реагентами. Среди нуклеофильных превращений лигнина наибольшее практическое значение имеют реакции, протекающие при сульфитном и сульфатном производственных процессах: замещение, элиминирование, деструкция эфирных связей, сульфитирование и сульфидирование [30, 31].

Электрофильные и радикальные реакции хромофоров лигнина, приводящие к функционализации или окислению ароматических структур до хинонов и дикарбоновых кислот нашли применение в процессах отбели целлюлозы, осуществляемых как с применением хлора и его производных (диоксид хлора и гипохлориты), так и с более перспективными окислителями – кислородом, озоном, пероксидом водорода и надкислотами [32].

Первым промышленным способом получения целлюлозы является натронный способ, заключающийся в обработке древесного и соломенного сырья растворами гидроксида натрия при температуре около 150 °С и повышенном давлении. В настоящее время производство натронной целлюлозы практически прекращено [2] и данный способ используется в основном для переработки недревесного сырья [26].

Современное производство целлюлозы основано главным образом на делигнификации растительного сырья сульфатными и сульфитными методами. При этом ежегодно во всем мире более 95 % целлюлозы производится с применением различных модификаций сульфатной варки, позволяющих перерабатывать больше разновидностей растительного сырья в более прочную целлюлозу по сравнению с сульфитными методами [2].

В отличие от целлюлозы, получаемой сульфитным способом, сульфатная целлюлоза характеризуется более высоким содержанием α -целлюлозы, имеет более низкую кислотность, более равномерный фракционный состав и более низкое медное число. При одинаковой жесткости СП сульфатной целлюлозы выше, чем сульфитной. Содержание лигнина в небеленой сульфатной целлюлозе составляет 1,5–7 % [16].

Несмотря на постоянную мировую тенденцию увеличения объемов производства целлюлозы широко применяемые методы делигнификации и отбели имеют ряд существенных недостатков, таких как невозможность максимального удаления лигнина в процессе варки лигноцеллюлозного сырья, образование токсичных и опасных побочных продуктов в виде сульфатного лигнина, алкилсульфидов, хлорфенолов и других [33–36].

В связи с этим во всем мире в течение многих лет проводятся исследования, направленные на разработку альтернативных методов делигнификации растительного сырья, таких как органосольвентные, окислительные и биотехнологические методы. Изучается применимость разрабатываемых методов делигнификации для получения целлюлозы из различных видов растительного сырья.

При получении целлюлозы может быть использована способность лигнина растворяться в органических и водно-органических средах, содержащих спирты, простые и сложные эфиры, кетоны, альдегиды, карбоновые кислоты или другие вещества. Для достаточно полного удаления лигнина органосольвентную делигнификацию осуществляют при высокой температуре или в присутствии катализаторов кислого характера [37].

Кроме того, показана возможность биотрансформации лигнина, в частности под действием штаммов грибов рода *Trichoderma* и *Penicillium*. Основными направлениями биodeградации лигнина являются: окисление алифатической цепи, а также реакции деметилирования, олигомеризации и деструкции ароматического кольца. Скорость биоконверсии лигнина коррелирует с пероксидазной активностью грибов [38].

В обзоре [39] сообщается, что применение ферментативной обработки (целлюлазами, ксиланазами, манназами и пероксидазами) на разных стадиях процесса получения целлюлозы для химической переработки обеспечивает ряд преимуществ. Однако внедрение биотехнологических методов в производство целлюлозы тормозится по причине низкой диффузионной способности ферментов в объем технологической щепы.

В настоящее время проявляется активный интерес к процессам глубокого окисления токсичных веществ фенольной природы, включая побочные продукты целлюлозно-бумажного производства. На примере фенола показано [40], что наиболее эффективными окислителями, вызывающими разрушение ароматического кольца с образованием ди- и монокарбоновых кислот, являются пероксид водорода и озон.

Одними из наиболее перспективных и экологически приемлемых признаны разрабатываемые в настоящее время методы получения целлюлозы, основанные на окислительной делигнификации растительного сырья кислородом, озоном и пероксидными соединениями [41]. Кроме того, не менее важными являются и окислительно-органосольвентные методы делигнификации с применением пероксидных соединений [42].

Делигнификация растительного сырья кислородом и пероксидом водорода не приводит к полному удалению лигнина. Более эффективным делигнифицирующим агентом служит озон. Однако в результате превращений озона в водных средах образуются гидропероксидные и гидроксильные радикалы, которые, взаимодействуя с целлюлозой, вызывают ее деполимеризацию и снижают ее прочностные характеристики [43].

Плохая растворимость кислорода и озона в водных средах и быстрое их расходование на реакции окисления затрудняют практическое внедрение этих реагентов, так как приводят к неравномерности делигнификации древесной щепы по толщине [44]. Пероксид водорода неограниченно растворяется в воде, свободно диффундирует внутрь щепы и не требует высокого давления для осуществления процесса окисления [45].

Пероксид водорода уже несколько десятилетий используется для отбелки технической целлюлозы на предприятиях Швеции и Финляндии. В качестве катализаторов окислительных превращений лигнина применяют соединения металлов переменной валентности, образующих с пероксидом водорода более реакционноспособные пероксокомплексы (вольфраматы, молибдаты, фосфорновольфрамовая кислота и другие) [46].

В нейтральной среде пероксид водорода имеет наименее выраженные окислительные свойства, практически не делигнифицируя древесину при 100 °С [47] и не позволяя добиться глубокой степени делигнификации даже при 150 °С [48]. При делигнификации древесины пероксидом водорода в щелочных средах значительная часть его разлагается с выделением кислорода, не принимая участия в превращениях лигнина [49].

В присутствии карбоновой кислоты и подходящего катализатора пероксид водорода расходуется в процессе делигнификации через стадию образования надкислоты [50]. Надкислоты являются делигнифицирующими агентами, более эффективными, чем кислород и пероксид водорода [43]. Благодаря неограниченной растворимости в воде надкислоты разрушают лигнин быстрее, чем более сильный окислитель – озон.

В Финляндии разработан процесс промышленного получения целлюлозы делигнификацией древесины надкислотой (Milox-процесс). Из-за большого расхода электроэнергии на дистилляцию муравьиной кислоты и невозможности ее полной регенерации данный метод не смог конкурировать с сульфатным способом. Тем не менее, эти недостатки можно устранить за счет оптимизации расхода электроэнергии и реагентов на варку [34].

1.3 Делигнификация растительного сырья надуксусной кислотой

Впервые окислительные свойства надуксусной кислоты применительно к делигнификации растительного сырья исследованы Поляком. Он установил, что древесина сосны делигнифицируется 10 %-ным раствором надуксусной кислоты в одну стадию при температуре 60–80 °С. При этом лигнин разрушается практически полностью, а полисахариды подвергаются разрушению лишь незначительно [51].

Также Поляк разработал метод определения содержания целлюлозы в древесине с применением надуксусной кислоты [52]. Для определения содержания целлюлозы по предложенному методу древесину обрабатывают 10 %-ным раствором надуксусной кислоты при температуре 75 °С в течение 30 мин. Получаемая целлюлоза не содержит лигнина, но имеет более высокий выход, чем целлюлоза Кюршнера–Хоффера.

Впоследствии Вайман и Харрис разработали и запатентовали способ получения целлюлозы из древесины [53], в соответствии с которым делигнификацию осуществляют растворами надуксусной кислоты в интервале концентраций 10–40 % при жидкостном модуле 8:1–20:1 и

температуре 60–100 °С. Выход целлюлозы, получаемой делигнификацией лиственных пород в указанных условиях, составляет 44–56 %.

Леопольд исследовал характеристики холоцеллюлозы, полученной из древесины сосны методом хлорирования, хлоритным методом и выделенной надуксусной кислотой [54]. Он установил, что введение стадии восстановления боргидридом натрия повышает качество холоцеллюлозы, выделяемой 10 %-ной надуксусной кислотой, до уровня характеристик холоцеллюлозы, получаемой методом хлорирования.

При исследовании характеристик холоцеллюлозы, полученной модифицированным хлоритным методом и выделенной надуксусной кислотой Томпсон и Каустинен не выявили различий в прочностных свойствах полисахаридных комплексов, полученных этими методами [55].

Бейли и Денс при отбелке сульфатной и сульфитной целлюлозы надуксусной кислотой показали, что максимальное отбеливание происходит при рН 7–9 [56]. В указанном интервале рН концентрация надуксусной кислоты (3–6 %) и температура (50–85 °С) слабо влияют на свойства целлюлозы. Увеличение расхода надуксусной кислоты от 1 до 8 % приводит к уменьшению числа Каппа и вязкости, повышению белизны целлюлозы.

Значительного улучшения прочностных свойств механической древесной массы после обработки надуксусной кислотой не выявлено. По данным Стивенса и Мартона [57] прочностные свойства увеличиваются при низких значениях рН (3,5–4,0). При рН 7,0–8,0 надуксусная кислота функционирует как отбеливающий агент. Предобработка щепы надуксусной кислотой приводит к повышению прочностных свойств волокнистой массы.

Фарранд и Джонсон исследовали окисление некоторых фенольных соединений надуксусной кислотой в водных растворах уксусной кислоты [58]. Процесс окисления фенольных соединений надуксусной кислотой имеет конкурентные пути, включающие гидроксилирование в активированных положениях ароматического кольца, деметоксилирование, образование *o*- и *n*-хинонов, разрушение ароматических колец.

Альбрехт и Николлс делигнифицировали древесину сосны ладанной 3 %-ной надуксусной кислотой при температуре 60 °С и проанализировали растворившийся лигнин [59]. Результаты проведенного исследования свидетельствуют о том, что в указанных условиях делигнификации деструкция ароматических колец и ненасыщенных боковых цепей приводит к деградации лигнина до фракции с молекулярной массой 10000–16000.

Надуксусная кислота – высокоселективный делигнифицирующий реагент. Это обусловлено ее способностью окислять ароматические системы лигнина с образованием промежуточных продуктов, которые зачастую являются более легко окисляемыми по сравнению с исходными лигнинными структурами. При этом в слабощелочной среде надуксусная кислота может эффективно использоваться как мягкий отбеливающий реагент [60].

Известные в настоящее время способы получения надуксусной кислоты основаны на реакциях окисления ацетальдегида кислородом, ацилирования пероксида водорода уксусной кислотой или уксусным ангидридом [61]. Для делигнификации растительного сырья и отбелики целлюлозы надуксусную кислоту получают взаимодействием пероксида водорода с уксусной кислотой в присутствии серной кислоты [62].

Несмотря на высокую окислительную способность надуксусная кислота не нашла широкого применения в процессах делигнификации. В настоящее время она в основном используется для отбелики текстильных материалов [63], лабораторном выделении холоцеллюлозы при анализе растительного сырья [64], а также для выделения производных целлюлозы из продуктов химического модифицирования растительного сырья [65].

Широкомасштабному применению окислительной делигнификации растительного сырья надуксусной кислотой препятствует ее высокая стоимость и малая устойчивость вследствие гидролиза и инициированного разложения, вызванного нагревом или катализом щелочами, кислотами и ионами переходных металлов [66, 67]. В качестве стабилизаторов растворов надуксусной кислоты предложены самые разнообразные соединения [68].

Одним из направлений решения проблемы рационального расхода надуксусной кислоты является разработка окислительных и окислительно-органосольвентных способов делигнификации растительного сырья смесями «пероксид водорода – уксусная кислота – растворитель – катализатор», при которых надуксусная кислота генерируется в процессе обработки биомассы однолетних и древесных растений [69, 70]

Однако раздельное проведение стадий образования надуксусной кислоты и окислительной обработки растительного сырья предпочтительнее делигнификации, при которой пероксид водорода и уксусная кислота смешиваются непосредственно перед началом обработки древесины, так как оптимальные температуры достижения максимальной концентрации надкислоты и минимальных потерь пероксида водорода различны [71].

1.4 Интенсификация деструкции растительных полимеров под воздействием микроволнового излучения

МВИ – неионизирующее электромагнитное излучение с диапазоном частот от 300 МГц до 300 ГГц (длины волн соответственно от 1 м до 1 мм). В спектре электромагнитных колебаний МВИ расположено между инфракрасными и радиочастотами [72]. МВИ может быть описано как изменяющиеся во времени электрические и магнитные поля, перемещающиеся в пространстве в виде волн. [73].

Для МВИ сохраняют свою правомерность общие законы геометрической и физической (волновой) оптики. Излучение, отраженно в направлении падения луча, образует стоячие волны, и на расстоянии нескольких длин волн дифракционные эффекты могут вызвать интерференцию (усиление или ослабление интенсивности в зависимости от соотношения фаз прямой и отраженной волн) [73].

1.4.1 Взаимодействие микроволнового излучения с веществом

Воздействие МВИ на многие жидкие и твердые вещества, состоящие из полярных молекул и ионов, приводит к их разогреванию, что обусловлено взаимодействием электрической составляющей электромагнитного поля с молекулами облучаемого вещества. Это взаимодействие включает несколько физических эффектов, из которых к выделению тепла приводят главным образом два – ориентационная поляризация и ионная проводимость [74].

Молекулы полярного вещества в электрическом поле стремятся ориентироваться таким образом, чтобы векторы их дипольных моментов были антипараллельны силовым линиям поля. Так как вектор электрической составляющей излучения непрерывно изменяет направление, происходит непрерывная переориентация полярных молекул, при этом вследствие межмолекулярных взаимодействий выделяется тепло.

Кроме ориентационной поляризации электрическое поле способно вызывать в жидких средах движение ионов. Сопротивление среды потоку ионов приводит к выделению тепла. При этом, чем выше концентрация и подвижность ионов, тем интенсивнее нагрев.

Таким образом, микроволновый нагрев имеет совершенно иную природу, чем конвекционный. При микроволновом нагреве возрастание внутренней энергии вещества происходит вследствие диссипации непосредственно в самом веществе некоторой части поглощенной электромагнитной энергии. Нагрев под воздействием МВИ происходит по всему объему материала, при этом теплопроводность не играет роли.

На сегодняшний день не существует общих представлений о влиянии МВИ на протекание химических процессов. В то время как в одних публикациях отмечается многократное ускорение многих химических реакций в условиях микроволнового нагрева, в других доказывается идентичность протекания химических процессов в условиях конвекционного и микроволнового нагрева [74].

Чаще всего эти противоречия возникают по причине несоответствия условий проведения реакций микроволновым и классическим способами, в частности использования разных растворителей, несоответствия значений температуры, давления и других параметров эксперимента, а также с трудностями приспособления микроволновой техники к проведению химических исследований [74].

С одной стороны, считается, что ускорение происходит за счет термического эффекта – изменения температурного профиля в ходе реакции, наличия локального перегрева в «горячих точках», перегрева растворителя выше температуры кипения [75]. С другой стороны, есть предположение о наличии нетермических микроволновых эффектов, приводящих к изменению энергии активации реакции при микроволновом облучении [76].

1.4.2 Делигнификация, отбелка и гидролиз целлюлозных материалов под воздействием микроволнового излучения

В последнее время проводится множество исследований, связанных с изучением возможности применения МВИ для интенсификации процессов химической переработки различных видов древесного и недревесного лигноцеллюлозного сырья. К настоящему времени уже имеются работы по применению МВИ в процессах делигнификации растительного сырья, отбелки и гидролиза целлюлозы.

МВИ использовано при получении холоцеллюлозы [77]. При этом было установлено, что применение МВИ позволяет быстро и эффективно удалять лигнин из древесины. Сделан вывод о незначительном влиянии МВИ на структуру холоцеллюлозы. В работе [78] показано, что применение микроволнового нагрева позволяет совместить протекание процессов окисления лигнина и гидролиза пектиновых веществ.

Применение микроволнового нагрева позволяет увеличить скорость отбелки целлюлозы в несколько раз по сравнению с использованием конвекционного нагрева [79]. Авторы работы [80] связывают увеличение

скорости отбелки целлюлозы под воздействием МВИ с более интенсивным разложением пероксида водорода с образованием гидроксильных радикалов, отличающихся высокой реакционной способностью.

Воздействие МВИ повышает гидролизуемость целлюлозы [81]. Авторы данной работы по результатам проведенного эксперимента сделали заключение об увеличении при воздействии МВИ содержания в целлюлозе легкогидролизуемой фракции, причем наибольший эффект достигается при воздействии МВИ на сухую целлюлозу.

В работе [82] МВИ использовано при получении МКЦ путем гидролиза хлопковой целлюлозы разбавленными растворами азотной кислоты. При проведении гидролиза под воздействием МВИ оптимальное термогидролитическое расщепление макромолекул хлопковой целлюлозы устанавливалось за 30 мин. При проведении процесса по классическому методу данный эффект достигался за 3,5 ч.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики и последовательность выполнения эксперимента по теме работы отражены на схеме

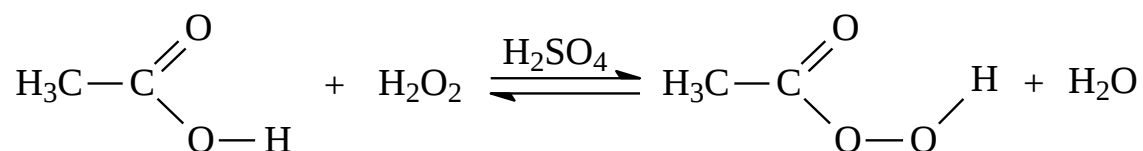


2.1 Химический анализ исходной древесины

Химический анализ древесины проводили по стандартным методикам, описанным в [83]. Влажность древесины определяли высушиванием до постоянной массы при температуре 103 ± 2 °С. Содержание целлюлозы определяли по методу Кюршнера–Хоффера, обрабатывая древесину этанольным раствором азотной кислоты. Количественное определение лигнина проводили с 72 %-ной серной кислотой по методу Кенига в модификации Комарова. Содержание гемицеллюлоз оценивали по разности выхода холоцеллюлозы, выделенной 10 %-ной надуксусной кислотой, и целлюлозы, полученной по методу Кюршнера–Хоффера.

2.2 Приготовление и анализ растворов надуксусной кислоты

Для выделения целлюлозы из древесины использовали растворы надуксусной кислоты, полученной по обратимой реакции ацилирования пероксида водорода уксусной кислотой в присутствии каталитических количеств серной кислоты.



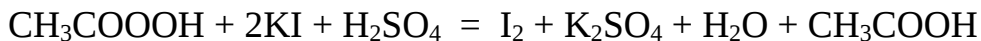
Перед выделением целлюлозы из древесины исходный раствор надуксусной кислоты разбавляли дистиллированной водой до требуемой концентрации. Для приготовления растворов с заданным содержанием серной кислоты к исходному раствору надуксусной кислоты кроме дистиллированной воды прибавляли необходимое количество 94 %-ной серной кислоты. В растворах, приготовленных для выделения целлюлозы, определяли содержание пероксида водорода и надкислоты.

2.2.1 Приготовление надуксусной кислоты

В колбе вместимостью 500 см³ готовят смесь 177 г (2,60 моль) 50 %-ного пероксида водорода, 187 г (3,11 моль) ледяной уксусной кислоты и 2 г (0,02 моль) 94 %-ной серной кислоты. После осторожного плавного перемешивания колбу с приготовленной смесью закрывают притертой стеклянной пробкой, помещают в полиэтиленовый пакет (который затем завязывают) и выдерживают в темном месте при комнатной температуре до достижения равновесной концентрации надуксусной кислоты. Содержание надуксусной кислоты в приготовленном растворе должно составлять не менее 20 %, концентрация пероксида водорода – не более 13 %. Приготовленные растворы надуксусной кислоты хранят в холодильнике.

2.2.2 Анализ растворов надуксусной кислоты

В мерную колбу вместимостью 100,0 см³ помещают навеску анализируемого раствора надуксусной кислоты объемом 1,50 см³, разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают. В колбу для титрования вместимостью 100 см³ вносят 10,00 см³ разбавленного анализируемого раствора, прибавляют 10 см³ 1 %-ного раствора серной кислоты, перемешивают и титруют раствором перманганата калия с концентрацией ($\frac{1}{5}$ KMnO₄) 0,1000 моль/дм³ до появления бледно-розовой окраски. Затем в эту же колбу быстро приливают 20 см³ 2 %-ного раствора иодида калия и титруют выделившийся иод раствором тиосульфата натрия с концентрацией (Na₂S₂O₃) 0,1000 моль/дм³ до бледно-желтой окраски раствора. Добавляют несколько капель 0,5 %-ного раствора крахмала и продолжают титрование при интенсивном перемешивании до обесцвечивания раствора.



Массовые доли пероксида водорода и надуксусной кислоты, %, в анализируемом растворе рассчитывают по формулам

$$\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{c(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) \cdot V(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) \cdot M(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}_2) \cdot V_{\text{м.к.}}}{V_a \cdot (m_2 - m_1) \cdot 1000} \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$\omega(\text{НУК}) = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(\frac{1}{2} \text{CH}_3\text{COOOH}) \cdot V_{\text{м.к.}}}{V_a \cdot (m_2 - m_1) \cdot 1000} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где m_1 – масса пустой мерной колбы, г;

m_2 – масса мерной колбы с навеской анализируемого раствора, г;

$V_{\text{м.к.}}$ – объем мерной колбы, 100,0 см³;

V_a – объем аликвоты анализируемого раствора, 10,00 см³;

$c(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4)$ – концентрация раствора перманганата калия, моль/дм³;

$V(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4)$ – израсходованный объем раствора перманганата калия, см³;

$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм³;

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – израсходованный объем раствора тиосульфата натрия, см^3 ;

$M(^{1/2} \text{H}_2\text{O}_2) = 17,0074 \text{ г/моль}$;

$M(^{1/2} \text{CH}_3\text{COOH}) = 38,0262 \text{ г/моль}$.

2.3 Получение целлюлозы под воздействием микроволнового излучения

В коническую колбу вместимостью 250 см^3 вносят навеску измельченной древесины массой $1\text{--}5 \text{ г}$ и 50 см^3 раствора надуксусной кислоты. Колбу с содержимым помещают в прямоугольный резонатор объемом $13,6 \text{ дм}^3$, соединяют с обратным холодильником и в течение заданного времени осуществляют нагрев реакционной смеси под воздействием МВИ с частотой 2450 МГц . Для генерации МВИ применяют магнетрон с выходной мощностью 700 Вт . Во избежание бурного вскипания и сильного вспенивания воздействие МВИ на реакционную смесь осуществляют прерывисто, чередуя периоды нагрева продолжительностью 3 с с перерывами продолжительностью 5 с . По окончании обработки полученный остаток отфильтровывают на стеклянном пористом фильтре, промывают горячей дистиллированной водой ($70\text{--}80^\circ\text{C}$) и высушивают на воздухе. Для определения выхода и влажности полученный продукт высушивают в сушильном шкафу при температуре 103°C в течение 5 ч .

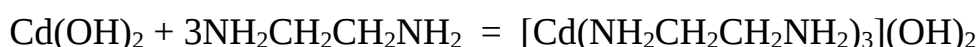
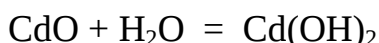
2.4 Определение средней степени полимеризации целлюлозы

Среднюю СП полученных образцов целлюлозы определяли вискозиметрическим методом в кадоксене [83].

2.4.1 Приготовление раствора кадоксена

В трехгорлую колбу вместимостью 1 дм^3 , снабженную механической мешалкой и термометром, помещают 1000 г 28% -ного раствора этилендиамина, предварительно охлажденного в холодильнике. Раствор

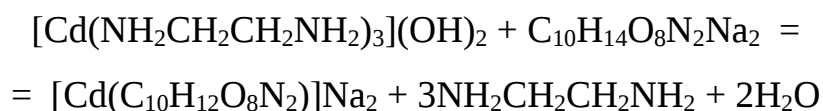
этилендиамина охлаждают до $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ в бане со смесью льда и хлорида натрия, после чего в охлаждаемый раствор при интенсивном перемешивании вносят небольшими порциями 67 г оксида кадмия. Каждую последующую порцию оксида кадмия вносят после исчезновения коричневой окраски от предыдущей. По окончании внесения оксида кадмия содержимое колбы продолжают энергично перемешивать до растворения образовавшегося гидроксида кадмия. При необходимости приготовленный раствор кадоксена фильтруют через стеклянный фильтр класса ПОР 16 и анализируют.



2.4.2 Анализ раствора кадоксена

В мерную колбу вместимостью $250,0\text{ см}^3$ количественно переносят навеску анализируемого раствора кадоксена объемом $10,00\text{ см}^3$, взятую в бюксе и взвешенную с точностью до $0,0002\text{ г}$. Содержимое мерной колбы доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Определение содержания кадмия. В колбу вместимостью 250 см^3 вносят аликвоту разбавленного раствора кадоксена объемом $10,00\text{ см}^3$, 75 см^3 дистиллированной воды, 2 см^3 аммиачной буферной смеси ($\text{pH} \approx 10$) и на кончике шпателя – индикатор хромоген черный. Содержимое колбы перемешивают и титруют раствором трилона Б с концентрацией ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2$) $0,0500\text{ моль/дм}^3$ до перехода окраски раствора в синий цвет.



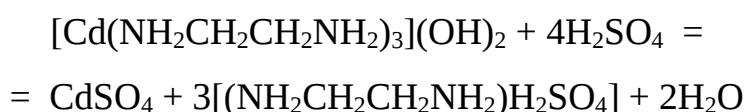
Массовую долю кадмия рассчитывают по формуле

$$W(\text{Cd}^{2+}) = \frac{V(\text{ЭДТА}) \cdot c(\text{ЭДТА}) \cdot M(\text{Cd}^{2+}) \cdot 250}{10 \cdot 1000 \cdot (m_2 - m_1)} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где m_1 – масса пустого бюкса, г;

m_2 – масса бюкса с навеской анализируемого раствора, г;
 c (ЭДТА) – концентрация раствора трилона Б, моль/дм³;
 V (ЭДТА) – израсходованный объем раствора трилона Б, см³;
 M (Cd²⁺) = 112,40 г/моль.

Определение содержания этилендиамина. В колбу для титрования вместимостью 100 см³ вносят 5,00 см³ разбавленного анализируемого раствора кадоксена, 45 см³ дистиллированной воды и титруют раствором серной кислоты с концентрацией (H₂SO₄) 0,0500 моль/дм³ в присутствии индикатора метилового оранжевого.



Массовую долю этилендиамина рассчитывают по формуле

$$\begin{aligned} W(\text{ЭДА}) = & \frac{50 \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_4) - 25 \cdot V(\text{ЭДТА}) \cdot c(\text{ЭДТА})}{1000 \cdot (m_2 - m_1)} \cdot \\ & \cdot M(\text{ЭДА}) \cdot 100\%, \end{aligned} \quad (4)$$

где m_1 – масса пустого бюкса, г;
 m_2 – масса бюкса с навеской анализируемого раствора, г;
 c (H₂SO₄) – концентрация раствора серной кислоты, моль/дм³;
 V (H₂SO₄) – израсходованный объем раствора серной кислоты, см³;
 M (ЭДА) = 60,09 г/моль.

2.4.3 Определение средней степени полимеризации

В бюкс вместимостью 40 см³ на аналитических весах берут навеску целлюлозы массой около 0,04 г, добавляют 20,00 см³ раствора кадоксена, содержащего 5,6 % кадмия и 28 % этилендиамина, и выдерживают в течение суток в холодильнике при температуре 10 °С. После этого содержимое бюкса тщательно перемешивают и при наличии механических частиц фильтруют через стеклянный пористый фильтр. Затем однородный раствор целлюлозы в

кадоксене помещают в вискозиметр ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0,73 мм, термостатируют в течение 40 мин в жидкостном термостате при температуре $20 \pm 0,2$ °С и измеряют время истечения раствора целлюлозы. Аналогично определяют время истечения чистого растворителя. Расхождение между результатами параллельных измерений не должно превышать 0,2–0,4 с.

Расчет средней СП целлюлозы проводят по формулам

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\tau_{\text{р-ра}}}{\tau_{\text{р-ля}}}, \quad (5)$$

$$\eta_{\text{уд}} = \eta_{\text{отн}} - 1, \quad (6)$$

$$[\eta] = \frac{-1 + \sqrt{1 + 2 \cdot \eta_{\text{уд}}}}{c}, \quad (7)$$

$$P = \left(\frac{[\eta]}{K'} \right)^{1/\alpha}, \quad (8)$$

где $\tau_{\text{р-ра}}$ – время истечения раствора целлюлозы в кадоксене, с;

$\tau_{\text{р-ля}}$ – время истечения чистого раствора кадоксена, с;

$\eta_{\text{отн}}$ – относительная вязкость раствора целлюлозы в кадоксене;

$\eta_{\text{уд}}$ – удельная вязкость ;

$[\eta]$ – характеристическая вязкость, см³/г;

c – концентрация раствора целлюлозы в кадоксене, г/см³;

P – средняя СП целлюлозы;

K' – константа Хаггинса, 0,7;

α – показатель формы макромолекул целлюлозы в кадоксене, 0,9.

Результаты определения СП целлюлозы выражают ближайшим целым числом, кратным 20 при СП до 1000 и кратным 50 при СП свыше 1000.

2.5 Регистрация ИК-спектров целлюлозосодержащих продуктов

Для исследования образцов целлюлозы методом ИК-спектроскопии

готовят смеси, состоящие из 2 мг исследуемого образца и 300 мг бромида калия квалификации «для ИК-спектроскопии». Приготовленные смеси растирают в агатовой ступке в течение 30 мин, после чего выдерживают в течение 4 ч в сушильном шкафу при 103 °С. Подготовленные смеси сдавливают в гидравлическом прессе ГП 200-13 под давлением 15 МПа в прозрачные таблетки. Регистрацию ИК-спектров образцов целлюлозы проводят в диапазоне волновых чисел 550–4000 см⁻¹ на фурье-спектрометре Инфралюм ФТ-801 с программным обеспечением ZaIR 3.5.

2.6 Определение индексов кристалличности целлюлозы

Индексы кристалличности рассчитывают как отношение оптических плотностей полос поглощения при 1370 и 2900 см⁻¹ в ИК-спектрах исследуемых образцов целлюлозы.

$$CK = \frac{D_{1370}}{D_{2900}}, \quad (9)$$

Полоса 1370 см⁻¹, соответствующая деформационным колебаниям С–Н, не зависит от присутствия воды и монотонно изменяется при изменении степени упорядоченности макромолекул целлюлозы. Полоса 2900 см⁻¹, приписываемая валентным колебаниям С–Н, почти не зависит от изменения кристалличности и служит внутренним стандартом, учитывающим различия в условиях приготовления образцов целлюлозы [84].

2.7 Техника безопасности

Существует ряд общих правил, выполнение которых обязательно для каждого работающего в лаборатории [85].

1. Нельзя работать при плохом самочувствии, в болезненном состоянии, а также при сильной усталости.

2. Прежде чем приступить к работе, следует заранее изучить свойства

используемых и синтезируемых веществ.

3. Работающий в лаборатории должен знать, где находятся средства противопожарной защиты (огнетушители, ящик с просеянным песком, асбестовое одеяло) и аптечка с медикаментами и растворы, необходимые для оказания первой помощи (перманганата калия, уксусной кислоты и гидрокарбоната натрия).

4. Работающий в лаборатории должен иметь в своем пользовании средства индивидуальной защиты (очки, маска для защиты глаз и лица, респиратор, противогаз, резиновые перчатки) и спецодежду (халат, прорезиненный фартук).

5. Запрещается работать в условиях, при которых невозможно оказание немедленной помощи в случае аварии.

6. Перед уходом из лаборатории, следует убедиться, что на рабочих столах и в вытяжных шкафах отключены вода и электрические приборы, в смонтированных приборах завершилось протекание химических процессов.

2.7.1 Меры предосторожности при работе со стеклянной посудой

Основными недостатками стеклянной посуды являются хрупкость и невысокая стойкость к резким перепадам температуры. При работе со стеклянной посудой необходимо соблюдение следующих правил [85].

1. Характер проводимых работ должен строго соответствовать марке стекла, из которого изготовлена лабораторная посуда.

2. Нельзя использовать посуду с трещинами и отбитыми краями.

3. Запрещается допускать нагревание жидкостей в закрытых колбах или приборах, не имеющих сообщения с атмосферой.

4. Лапки и кольца, предназначенные для закрепления стеклянных приборов, обязательно должны иметь мягкие резиновые прокладки на поверхностях, соприкасающихся со стеклом.

5. Использование шлифовых соединений без смазки, как правило, не допускается. Смазка не только повышает герметичность соединения, но и

уменьшает возможность заклинивания шлифов.

2.7.2 Меры предосторожности при работе с электроприборами

Все приборы в лаборатории должны иметь заземление. Основные правила, которые необходимо соблюдать при работе с электрическим оборудованием [85].

1. Запрещается использование приборов с поврежденной изоляцией.
2. Нельзя прикасаться к электроприборам мокрыми руками.
3. Категорически запрещается использование в пределах одного рабочего места электроприборов, не имеющих заземление, и заземленного оборудования.

2.7.3 Меры предосторожности при работе с горючими и легковоспламеняющимися веществами

При проведении работ с использованием легко летучих и огнеопасных веществ, таких как диэтиловый эфир, ацетон, диоксан и бензол, необходимо соблюдать следующие правила [85]:

1. Не допускать нахождение легко воспламеняющихся растворителей вблизи работающих нагревательных приборов.
2. Не хранить в тонкостенной посуде с плотно закрытой крышкой.
3. Держать на рабочем месте количество, необходимое на один день работы.
4. Для перегонки использовать только водяную баню, нагретую вдали от места перегонки. При этом обязательно наличие водяного охлаждения. Нельзя проводить перегонку досуха, если вещества образуют взрывоопасные пероксиды (например, диэтиловый эфир, диоксан).
5. Диоксан и диэтиловый эфир перед использованием в работе или перегонкой необходимо проверять на содержание перекисей. Нельзя выливать эти вещества в раковину.

6. Если в лаборатории оказалось пролитым большое количество легковоспламеняющейся жидкости, то необходимо выключить все электронагревательные приборы и горелки, открыть окна и собрать всю пролитую жидкость.

2.7.4 Меры предосторожности при работе с токсичными и агрессивными веществами

При работе с токсичными веществами необходимо соблюдать предельную аккуратность, знать их вредное воздействие и владеть приемами оказания первой помощи при отравлении. Сведения о вредных химических веществах, использованных в настоящей работе, описаны в [86, 87].

Азотная кислота. Пары HNO_3 раздражают дыхательные пути, могут вызывать разрушение зубов, конъюнктивиты и поражения роговицы глаза. При тяжелых отравлениях – отек легких, резкая слабость, тошнота, одышка, кашель. Концентрированная HNO_3 вызывает тяжелые ожоги кожи. Предельно допустимая концентрация (ПДК) – 5 мг/м^3 . Индивидуальная защита: противогаз марки В; защитные щитки или маски из прозрачного материала; спецодежда из специальной шерсти или хлориновой ткани, кислотостойкие перчатки.

Надуксусная кислота. Пары раздражают слизистые оболочки глаз и дыхательных путей. При попадании в глаза и на кожу вызывает ожоги. Длительное обращение с надуксусной кислотой без выполнения защитных мероприятий может вызвать заболевания легких и печени. ПДК – 5 мг/м^3 . Меры предосторожности: защита кожи, глаз и дыхательных путей.

Оксид кадмия. Очень ядовитое соединение, вызывающее тяжелые отравления. При остром отравлении наблюдаются раздражение слизистых оболочек верхних и глубоких дыхательных путей, сладкий вкус во рту, головокружение, слабость, тошнота. Возникают трахеит, бронхит, бронхиолит, часто развиваются пневмония и отек легких. При хроническом отравлении могут развиваться заболевания верхних дыхательных путей,

эмфизема легких, заболевания нервной системы, желудочно-кишечные расстройства, поражение печени и почек. ПДК – 0,1 мг/м³. Индивидуальная защита: респираторы «Лепесток», «Астра-2», РПГ-67, шланговые противогазы; защитные очки, глухой халат и резиновые перчатки; полоскание рта в течение рабочего дня и после работы.

Пероксид водорода. Вызывает ожоги слизистых оболочек и кожи. При постоянной работе с H₂O₂ нередко воспалительные заболевания кожи. При отравлении через рот пергидролем отмечаются боли в животе и за грудиной, задержка дыхания, поражение центральной нервной системы, повышение температуры, кровоизлияния в конъюнктиву и кожу. ПДК – 1,4 мг/м³. Индивидуальная защита: защитная спецодежда из стойкой ткани; перчатки из полихлорвинила, полиэтилена, полиэфирных пластиков; защитные очки или маски из прозрачных полимерных материалов.

Серная кислота. Раздражает и прижигает слизистые оболочки верхних дыхательных путей, поражает легкие. При хроническом отравлении развиваются атрофические изменения слизистой верхних дыхательных путей, бронхиты, пневмосклерозы, в ряде случаев бронхиальная астма, гастриты, язвенная болезнь и т. п. При попадании на кожу вызывает тяжелые ожоги. ПДК – 1 мг/мл³. Индивидуальная защита: фильтрующие промышленные противогазы марок В (с фильтром), БФК, М; шланговые противогазы ПШ-1, ПШ-2; защитные очки или щитки и маски из оргстекла; спецодежда из кислотостойких тканей.

Уксусная кислота. Обладает сильным раздражающим действием. Хроническое воздействие паров вызывает сначала острые, а затем хронические риниты, фарингиты, ларингиты, а также конъюнктивиты и бронхиты. Действие на кожу выражается в появлении ожогов, вызываемых уже 30%-ными растворами кислоты. Для глаз опасны растворы уксусной кислоты начиная с концентрации 2%. ПДК – 5 мг/м³. Индивидуальная защита: фильтрующий промышленный противогаз марок А и В; защита глаз и кожи; устранение непосредственно контакта с уксусной кислотой.

Этилендиамин. Вызывает раздражение кожи и слизистых оболочек дыхательных путей, аллергические заболевания кожи, астмоидный бронхит, приступы бронхиальной астмы, гипертрофические изменения слизистой носоглотки. Обнаружено влияние на центральную нервную систему и вегетососудистые нарушения; функциональные нарушения печени. ПДК – 2 мг/м³. Индивидуальная защита: перчатки, спецодежда из плотной ткани; немедленное удаление этилендиамина, попавшего на кожу.

3 СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

В качестве древесного сырья для получения целлюлозы использовали воздушно-сухую измельченную древесину сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) в виде опилок с размерами 0,315–0,630 мм и влажностью 5 %. Выбор этой древесной породы для целей исследования обусловлен ее принадлежностью к числу основных лесообразующих пород Российской Федерации, широко используемых как сырье в деревообрабатывающем, лесохимическом и целлюлозно-бумажном производстве. По результатам химического анализа содержание структурных компонентов в исходной древесине в пересчете на абсолютно сухое сырье составило: целлюлозы – 50 %, лигнина – 28 %, гемицеллюлоз – 16 %.

Для выявления факторов, влияющих на характеристики целлюлозы, в проведенных сериях экспериментов варьировали различные параметры:

- состав делигнифицирующий растворов (концентрация надуксусной кислоты от 5,0 до 15 %, концентрация пероксида водорода от 0,05 до 0,7 моль/дм³);
- жидкостный модуль (от 1:10 до 1:50);
- продолжительность окислительно-гидролитической обработки древесины (от 0,5 до 2 ч);
- тип нагрева (микроволновый нагрев и нагрев теплопроводностью).

3.1 Влияние состава растворов надуксусной кислоты на характеристики полученной целлюлозы

В растворах надуксусной кислоты, полученной по реакции ацилирования пероксида водорода уксусной кислотой в присутствии серной кислоты, устанавливаются концентрации компонентов, соответствующие равновесному состоянию, зависящему от начального мольного соотношения реагентов. Приготовленные растворы надуксусной кислоты содержат четыре

компонента, способные вызывать деструкцию растительных полимеров: надуксусная кислота, пероксид водорода, серная и уксусная кислоты.

Надуксусная кислота и пероксид водорода ответственны за окислительные превращения растительных полимеров, главным образом лигнина. Кроме того, продукты термического и каталитического разложения пероксидных соединений являются причиной окислительных превращений полисахаридов: деполимеризации макромолекул, разрыва углерод-углеродных связей в звеньях моносахаридов и образования карбонильных (альдегидных и кетонных) и карбоксильных групп.

Серная и уксусная кислоты катализируют гидролиз гликозидных связей в полисахаридах, приводя к их деполимеризации с образованием растворимых в водно-органической среде олиго- и моносахаридов. При этом уксусная кислота как более слабая в присутствии более сильной серной кислоты находится преимущественно в недиссоциированной форме. Уксусная кислота деструктирует главным образом легкогидролизуемые нецеллюлозные полисахариды – пектиновые вещества и гемицеллюлозы. Под действием серной кислоты как более сильной гидролизуются не только пектиновые вещества и гемицеллюлозы, но и участки целлюлозы, имеющие некристаллическое строение.

При повышенных температурах под действием серной и уксусной кислот происходят изменения в структуре макромолекул лигнина. Одновременно протекают реакции деструкции некоторых типов связей между фенилпропановыми мономерными единицами и конденсационные процессы, приводящие к ухудшению растворимости лигнина и снижению его реакционной способности.

С целью изучения влияния состава растворов надуксусной кислоты на характеристики целлюлозы, получаемой в условиях микроволнового нагрева, древесину сосны обрабатывали делигнифицирующими растворами с различным содержанием надуксусной кислоты, пероксида водорода и серной кислоты. Степень деструкции образцов полученной целлюлозы оценивали по

величине таких характеристик как выход продукта и средняя СП.

На рисунке 3 представлена динамика изменения выхода целлюлозы с увеличением продолжительности обработки древесины растворами с различной концентрацией надуксусной кислоты и пероксида водорода при концентрации серной кислоты 0,05 моль/дм³ и жидкостном модуле 1:50. Сравнение значений выхода для образцов целлюлозы, полученных в различных условиях, позволяет сделать вывод о том, что увеличение начальных концентраций надуксусной кислоты и пероксида водорода приводит к более интенсивной деструкции нецеллюлозных полисахаридов древесины в условиях микроволнового нагрева. Корреляция между уменьшением выхода целлюлозы и увеличением концентраций надуксусной кислоты и пероксида водорода имеет явно выраженный характер. При начальных концентрациях надуксусной кислоты 9,9 и 14,2 % и продолжительности обработки древесины 1 ч выход продуктов делигнификации примерно соответствует содержанию целлюлозы в древесине, определенному по методу Кюршнера–Хоффера.

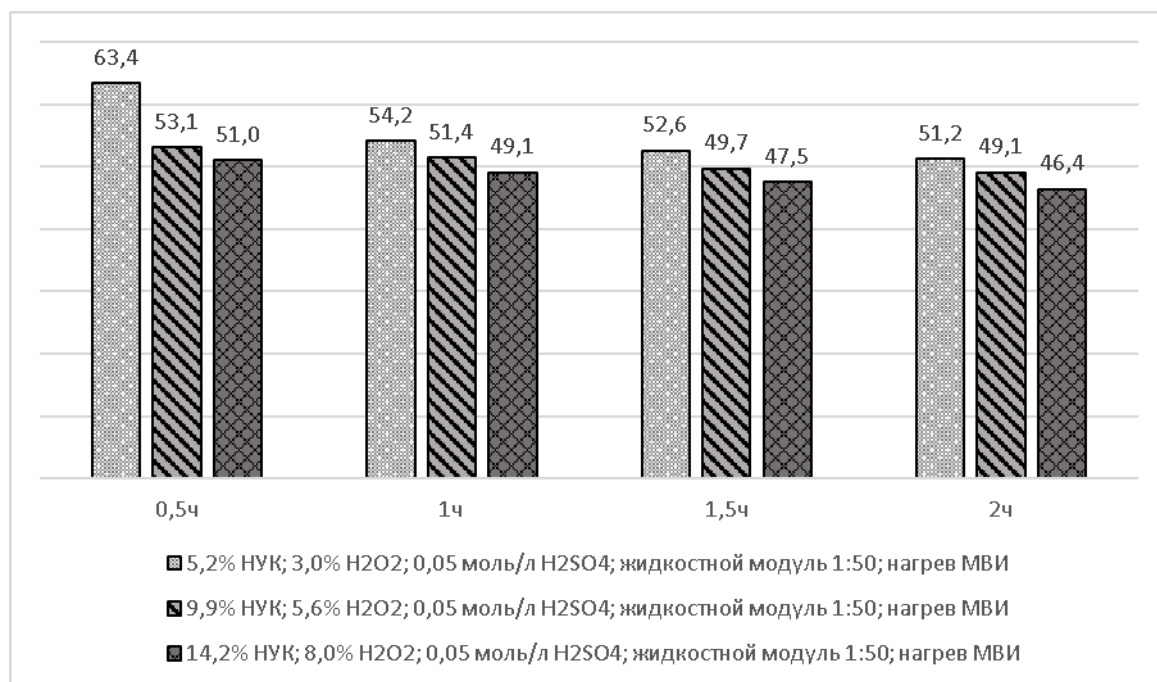


Рисунок 3 – Выход целлюлозы, полученной под воздействием МВИ, в зависимости от начальных концентраций надуксусной кислоты и пероксида водорода (жидкостный модуль – 1:50)

Характер изменения средней СП этих же образцов целлюлозы в зависимости от условий делигнификации древесины (рисунок 4) позволяет сделать вывод об отсутствии явной выраженной корреляции между средней СП целлюлозы и концентрацией пероксидных соединений в делигнифицирующих растворах. Очевидно, это связано с различным содержанием в продуктах делигнификации низко- и высокомолекулярных фракций целлюлозы при различной продолжительности окислительно-гидролитической обработки древесины под воздействием МВИ. Кроме того, при продолжительности делигнификации до 1 ч в усредненное значение СП образцов целлюлозы дают вклад низкомолекулярные примеси гемицеллюлоз. Об этом свидетельствуют значения выхода продуктов делигнификации, более высокие, чем выход целлюлозы Кюршнера–Хоффера. Тем не менее при концентрации надуксусной кислоты 14,2 % с увеличением продолжительности окислительно-гидролитической обработки древесины под воздействием МВИ средняя СП целлюлозы в целом уменьшается.

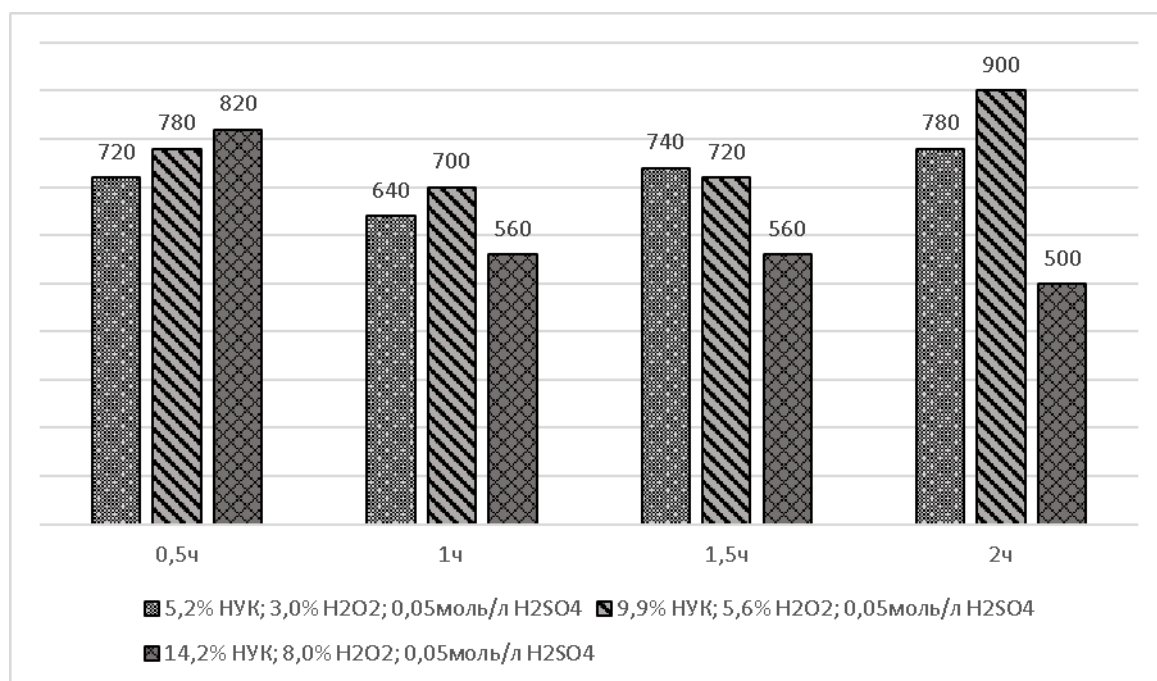


Рисунок 4 – Средняя СП целлюлозы, полученной под воздействием МВИ, в зависимости от начальных концентраций надуксусной кислоты и пероксида водорода (жидкостный модуль – 1:50)

Отсутствие корреляции между изменением средней СП полученных образцов целлюлозы, увеличением продолжительности делигнификации древесины и концентрации надуксусной кислоты в интервале 5,2–9,9 % наряду с динамикой изменений выхода также свидетельствует о преимущественном протекании окислительной деструкции легкогидролизуемых полисахаридов под воздействием МВИ при одновременном присутствии надуксусной кислоты в концентрациях не более 10 %, пероксида водорода в концентрациях не более 5,6 % и серной кислоты в концентрациях не более 0,05 моль/дм³. По-видимому, в условиях проведенного эксперимента окислительной деструкции под воздействием МВИ преимущественно подвергаются аморфные участки целлюлозы.

На рисунках 5 и 6 представлена динамика изменения характеристик целлюлозы с увеличением продолжительности обработки древесины делигнифицирующими растворами в зависимости от концентрации серной кислоты при содержании надуксусной кислоты 11,8–14,4 % и жидкостном модуле 1:50. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о явно выраженной корреляции между уменьшением выхода целлюлозы и увеличением концентрации серной кислоты, обусловленной увеличением вклада гетерогенного кислотного гидролиза в деструкцию полисахаридов. При этом с увеличением концентрации серной кислоты увеличивается скорость деструкции не только легкогидролизуемых гемицеллюлоз, но и аморфных участков самой целлюлозы, о чем свидетельствуют значения выхода продуктов делигнификации, более низкие, чем выход целлюлозы Кюршнера–Хоффера, полученной из исходной древесины.

Корреляция между уменьшением выхода и средней СП целлюлозы и увеличением концентрации серной кислоты в делигнифицирующих растворах выражена четко, несмотря на достаточно широкий интервал значений концентрации надуксусной кислоты 11,8–14,4 %. Очевидно, это связано с преобладающей ролью гетерогенного кислотного гидролиза полисахаридов над их окислительной деструкцией в условиях

микроволновой делигнификации при данных концентрациях пероксидных соединений. При увеличении вклада кислотного гидролиза в деструкцию полисахаридов древесины под воздействием МВИ общая динамика изменения средней СП целлюлозы в целом имеет тенденцию к уменьшению.

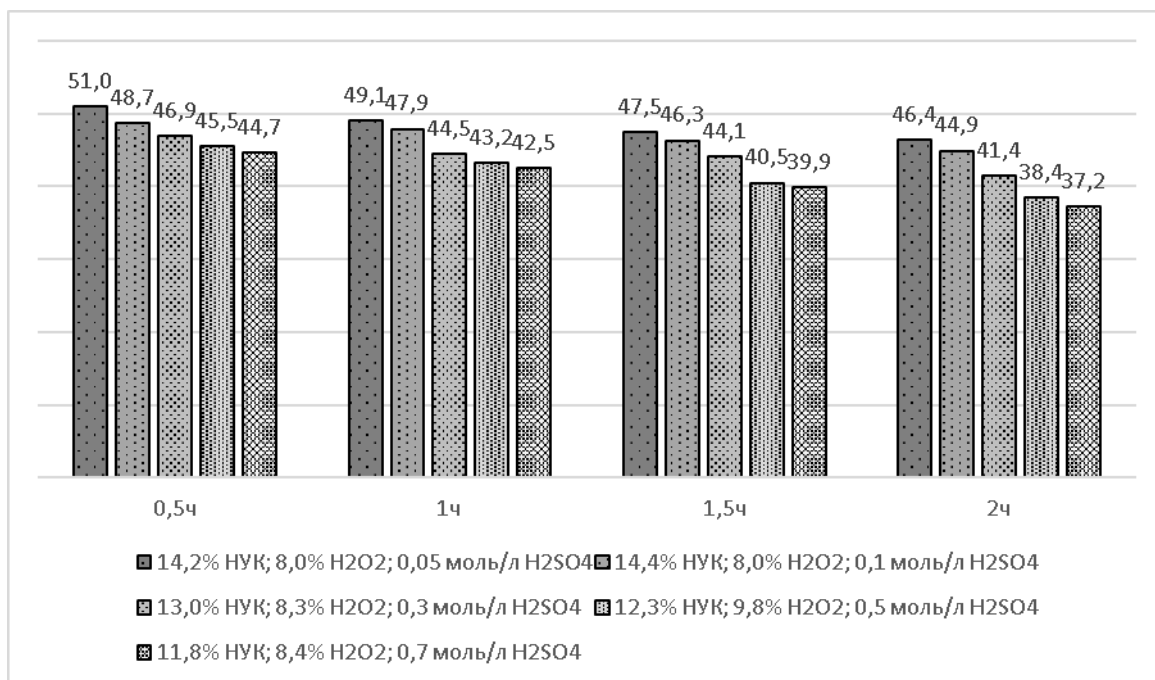


Рисунок 5 – Выход целлюлозы, полученной под воздействием МВИ, при концентрациях надуксусной кислоты 11,8–14,4 % зависимости от концентрации серной кислоты (жидкостный модуль – 1:50)

Из анализа данных по изменению средней СП целлюлозы также можно сделать вывод о том, что с наибольшей скоростью кислотно-гидролитическая деструкция целлюлозы происходит в течение первого часа окислительно-гидролитической обработки древесины под воздействием МВИ. Это связано с постоянным уменьшением объемной концентрации участков целлюлозы, имеющих некристаллическое строение, что в свою очередь приводит к уменьшению скорости окислительной и гидролитической деструкции целлюлозы несмотря на возможное интенсифицирующее влияние МВИ на данные процессы. Исходя из значений средней СП полученных продуктов, при концентрации серной кислоты более 0,1 моль/дм³, в течение второго часа окислительно-гидролитической

обработки под воздействием МВИ деструкции подвергаются участки целлюлозы с паракристаллическим строением.

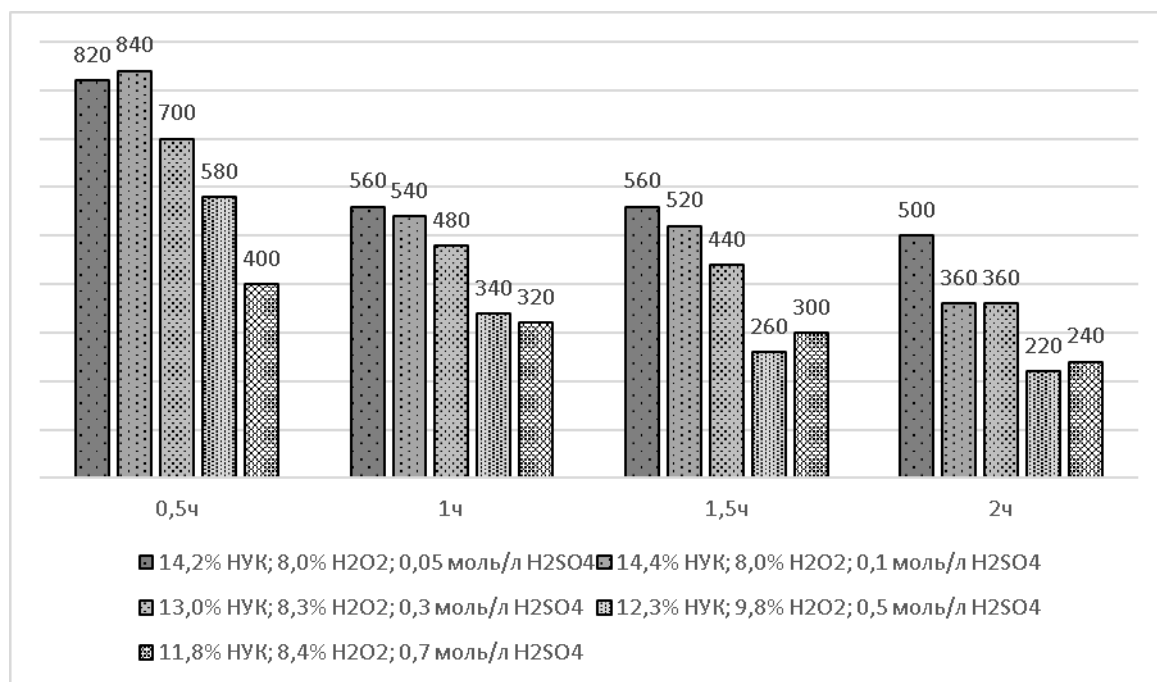


Рисунок 6 – Средняя СП целлюлозы, полученной под воздействием МВИ, при концентрациях надуксусной кислоты 11,8–14,4 % зависимости от концентрации серной кислоты (жидкостный модуль – 1:50)

Делигнифицирующие растворы с концентрацией серной кислоты 0,05 моль/дм³ могут быть использованы для получения полуцеллюлозы, но при продолжительности делигнификации древесины менее 0,5 ч. Все исследованные составы пригодны для получения целлюлозы высокого и нормального выхода. Делигнифицирующие растворы с концентрацией надуксусной кислоты в интервале 11,8–14,4 % и серной кислоты 0,5–0,7 моль/дм³ можно использовать для одностадийного получения порошковых и микрокристаллических форм целлюлозы из древесины.

Несмотря на достаточно интенсивное разрушение некристаллических участков целлюлозы в условиях проведенных экспериментов, динамика изменения индексов кристалличности образцов целлюлозы, рассчитанных по данным ИК-спектроскопии (рисунок 7), в целом свидетельствует о некотором уменьшении степени упорядоченности макромолекулярных

целлюлозы в течение второго часа окислительно-гидролитической обработки растворами надуксусной кислоты под воздействием МВИ. Возможно, МВИ может оказывать специфическое разупорядочивающее влияние на надмолекулярную структуру кристаллических областей целлюлозы. Можно сделать предположение, что разупорядочение кристаллитов целлюлозы происходит с торцов. Уменьшение степени упорядоченности целлюлозы в течение второго часа выделения под воздействием МВИ наблюдается во всех изученных условиях. Тем не менее, для правильной интерпретации аномального характера изменения индексов кристалличности целлюлозы при окислительно-гидролитической обработке растворами надуксусной кислоты под воздействием МВИ необходимы дополнительные исследования.

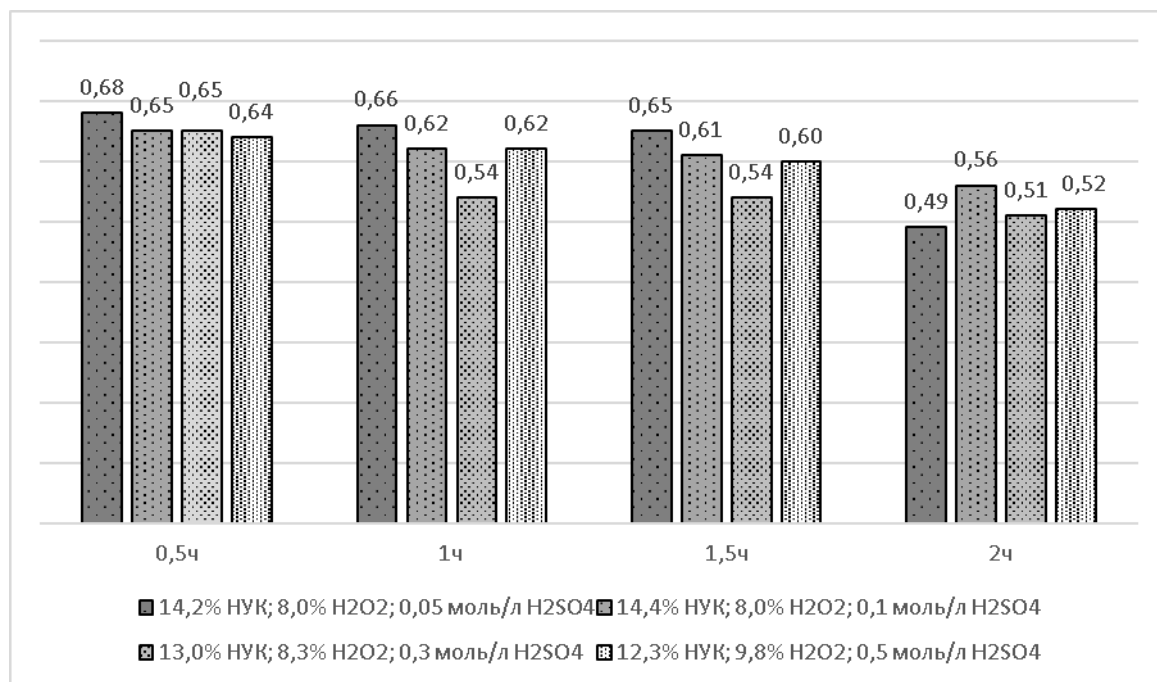


Рисунок 7 – Индексы кристалличности целлюлозы, полученной под воздействием МВИ, при концентрациях надуксусной кислоты 11,8–14,4 % зависимости от концентрации серной кислоты (жидкостный модуль – 1:50)

Таким образом, изменение состава делигнифицирующих растворов приводит к получению в условиях воздействия МВИ целлюлозы с различными характеристиками. При этом вклад окислительных превращений в деструкцию полисахаридов с увеличением продолжительности

делигнификации становится второстепенным. Это связано с расходом пероксидных соединений в процессе окислительно-гидролитической обработки древесины, тогда как уксусная и серная кислоты в процессе кислотного гидролиза оказывают только каталитическое влияние.

3.2 Влияние микроволнового излучения на характеристики целлюлозы, полученной из древесины надуксусной кислотой

При исследовании влияния МВИ на процессы окислительно-гидролитической деструкции нецеллюлозных компонентов древесины при ее обработке сравнивали характеристики образцов целлюлозы, полученной под воздействием МВИ, с характеристиками образцов целлюлозы, выделенных из древесины сосны с применением делигнифицирующих растворов такого же состава, но при осуществлении поверхностного нагрева колбы с реакционной смесью на кипящей водяной бане (нагрев теплопроводностью).

На рисунках 8 и 9 сопоставлены характеристики образцов целлюлозы, полученных из древесины сосны при двух типах нагрева, с использованием делигнифицирующих растворов с концентрацией надуксусной кислоты 15,1 %, пероксида водорода 7,9 % и серной кислоты 0,05 моль/дм³, жидкостном модуле 1:50. Сравнение выхода и средней СП образцов, полученных при двух типах нагрева, позволяет сделать вывод о том, что при продолжительности делигнификации древесины 0,5 ч и концентрации серной кислоты 0,05 моль/дм³ характеристики целлюлозы, полученной как под воздействием МВИ, так и при нагреве на водяной бане находятся примерно на одинаковом уровне. Это свидетельствует о том, что за непродолжительное время делигнификации в мягких условиях под воздействием МВИ и при нагреве теплопроводностью аморфные участки целлюлозы подвергается примерно одинаковой деструкции. Максимальная температура нагрева реакционной смеси в открытой системе прерывистым воздействием МВИ соответствовала кипению жидких компонентов. Из-за небольшой разницы в достигаемых при нагреве температурах больших различий в характеристиках

образцов, полученных под воздействием МВИ и выделенных при нагреве теплопроводностью, не наблюдается. С увеличением продолжительности делигнификации древесины как под воздействием МВИ, так и при нагреве теплопроводностью уменьшается содержание легкодеструктурируемых участков в целлюлозе и расходуются пероксидные соединения. Это в свою очередь приводит к снижению скорости окислительных и гидролитических превращений целлюлозы. Однако в условиях воздействия МВИ эта тенденция проявляется не так быстро как при нагреве теплопроводностью и различия в характеристиках образцов, полученных с использованием разных типов нагрева, становится более выраженной.

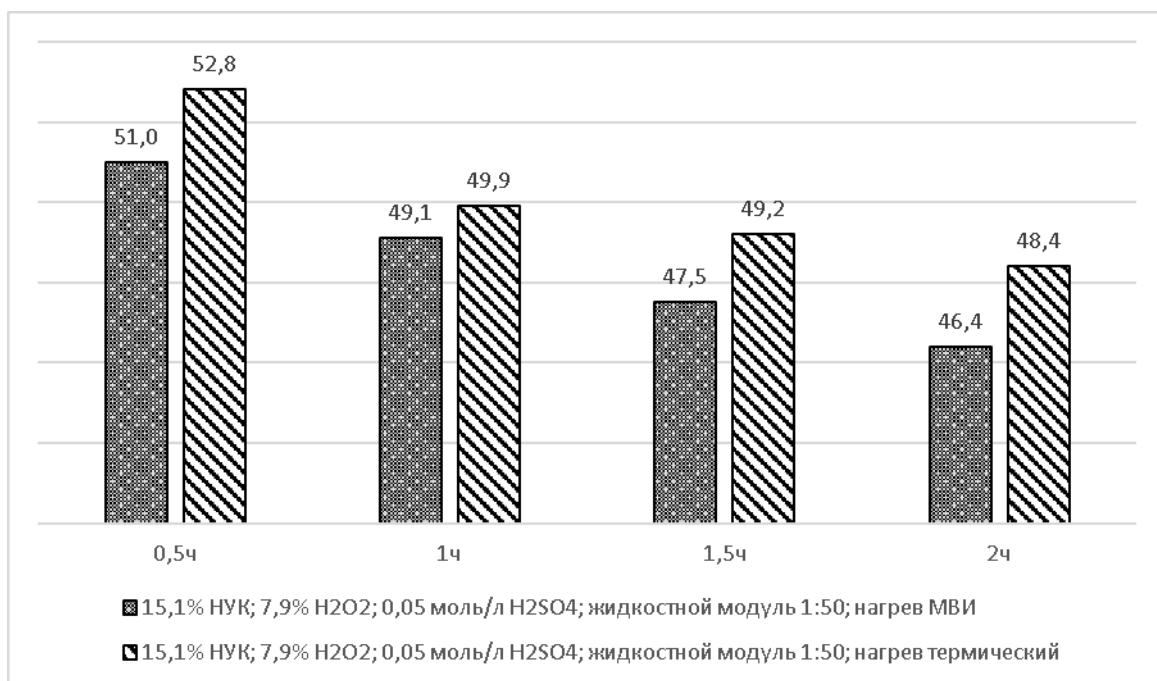


Рисунок 8 – Выход целлюлозы, в зависимости от типа нагрева, при концентрации надуксусной кислоты 15,1 % и серной кислоты 0,05 моль/дм³ (жидкостный модуль – 1:50)

Аналогичные результаты получены и при увеличении концентрации серной кислоты до 0,7 моль/дм³ (рисунки 10 и 11). В этом случае образцы целлюлозы были получены при использовании делигнифицирующих растворов с концентрацией надуксусной кислоты 13,0 % и пероксида водорода 7,7 %. Увеличение концентрации серной кислоты в

делигнифицирующем растворе привело не только к наблюдаемому уменьшению значений выхода и средней СП целлюлозы, но и к некоторому увеличению разницы между значениями соответствующих характеристик образцов целлюлозы, полученных при двух типах нагрева. При этом выявлена обратная тенденция – различие в характеристиках максимально для образцов целлюлозы, полученной при продолжительности делигнификации древесины до 1 ч. Дальнейшее увеличение продолжительности окислительно-гидролитической обработки приводит к уменьшению различий в характеристиках образцов целлюлозы, что может быть связано с уменьшением скорости окислительных и гидролитических превращений целлюлозы в результате значительного разрушения областей с некристаллической ориентацией полимерных цепей. Таким образом, выявленные различия сильно зависят от глубины деструкции целлюлозы.

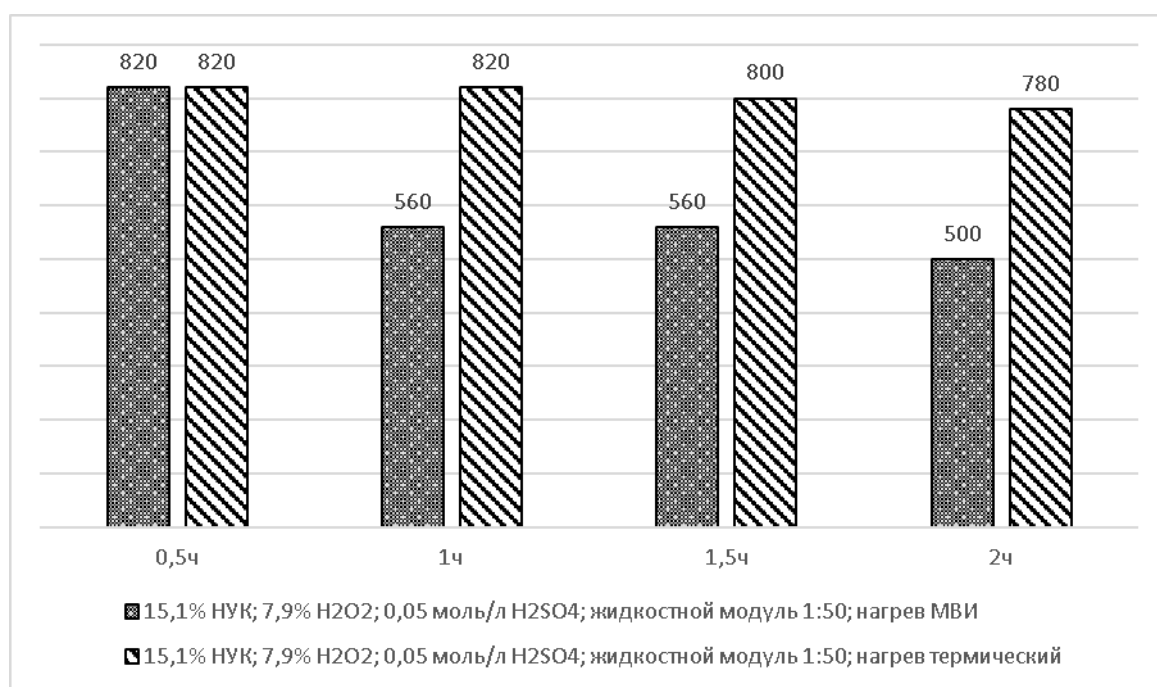


Рисунок 9 – Средняя СП целлюлозы, в зависимости от типа нагрева, при концентрации надуксусной кислоты 15,1 % и серной кислоты 0,05 моль/дм³ (жидкостный модуль – 1:50)

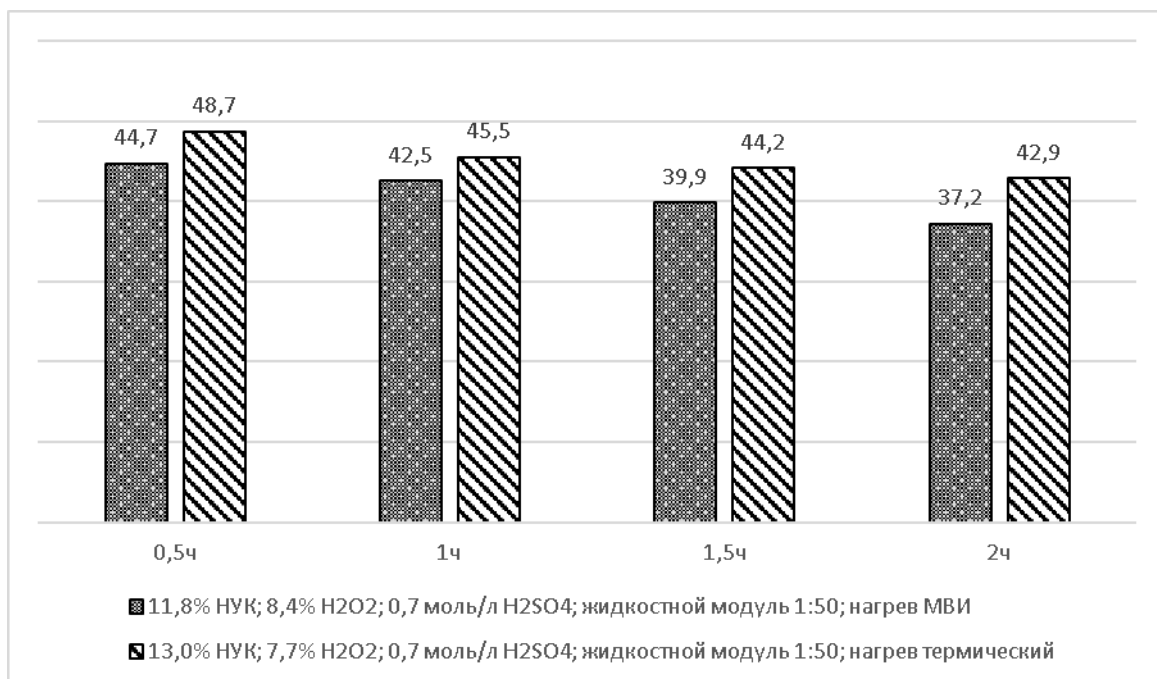


Рисунок 10 – Выход целлюлозы, в зависимости от типа нагрева, при концентрации надуксусной кислоты 13,0 % и серной кислоты 0,7 моль/дм³ (жидкостный модуль – 1:50)

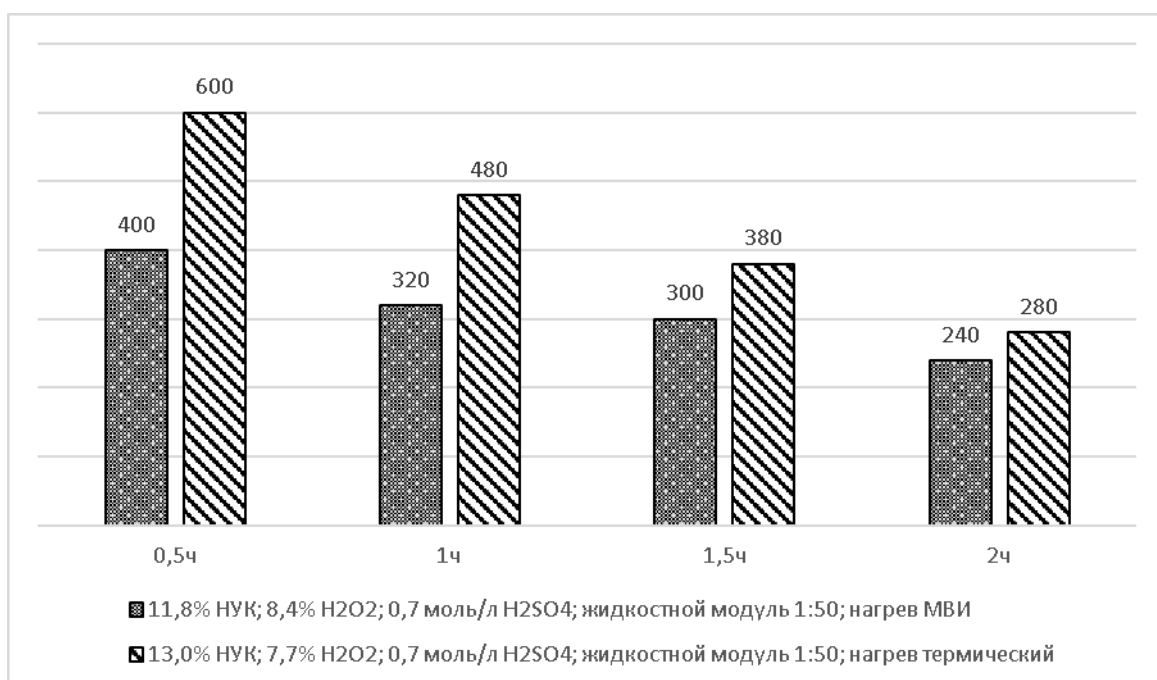


Рисунок 11 – Средняя СП целлюлозы, в зависимости от типа нагрева, при концентрации надуксусной кислоты 13,0 % и серной кислоты 0,7 моль/дм³ (жидкостный модуль – 1:50)

При воздействии МВИ на реакционные смеси выделение тепловой энергии происходит за счет механического взаимодействия молекул друг с

другом, которое в свою очередь вызвано ориентацией диполей по электрическому полю и возвращением их в обычное состояние при снятии электрического поля. Соответственно, чем больше частота МВИ, тем быстрее нагревается образец. При этом необходимо учитывать время релаксации, которое тратит диполь на возвращение в нормальное состояние. Учитывая время релаксации, наиболее эффективной для взаимодействия с водой частотой МВИ из стандартных является 2450 МГц. Таким образом, на первом этапе нагрева, время, через которое отдельная молекула воды начнет поглощать МВИ, зависит от скорости распространения МВИ в воде (постоянная величина), времени релаксации (зависящего от вязкости жидкой среды) и коэффициента рассеяния МВИ веществом образца.

3.3 Влияние жидкостного модуля на характеристики полученной целлюлозы

Жидкостный модуль – характеристика, отражающая расход делигнифицирующего раствора (конкретной части его объема) на единицу массы твердого растительного субстрата. С одной стороны уменьшение жидкостного модуля может стать причиной снижения скорости диффузии реагентов в объем твердых частиц растительного материала и отвода продуктов из зоны протекания реакций, приводя тем самым к замедлению процессов окислительной и гидролитической деструкции структурных компонентов древесины. С другой стороны, уменьшение жидкостного модуля можно рассматривать как альтернативный метод сокращения расхода реагентов на единицу массы растительного сырья, преимущества которого заключаются в сохранении объемных концентраций реагентов и повышении производительности в пересчете на массу получаемого продукта.

С целью исследования влияния жидкостного модуля на характеристики целлюлозы проведены серии экспериментов по получению целлюлозы под воздействием МВИ, в которых для обработки древесины использовали делигнифицирующие растворы с концентрациями серной

кислоты 0,3, 0,5 и 0,7 моль/дм³ при значениях жидкостного модуля 1:50, 1:25, 1:17 и 1:10. Начальная концентрация надуксусной кислоты в использованных растворах изменялась в интервале 10,9–15,4 %. При этом для обеспечения примерно одинаковых условий микроволнового нагрева жидких компонентов реакционной смеси во всех проведенных экспериментах объем раствора надуксусной кислоты, израсходованной на окислительно-гидролитическую обработку древесины, составлял одинаковую величину – 50 см³. Для изменения жидкостного модуля варьировали величину навески исходной древесины, уменьшение жидкостного модуля от 1:50 до 1:10 соответствовало увеличению массы взятой навески древесины от 1 до 5 г, что соответствовало уменьшению расхода делигнифицирующего раствора на единицу массы древесины в 5 раз. Характеристики образцов целлюлозы, полученных под воздействием МВИ при различных значениях жидкостного модуля, представлены на рисунках 12–17.

Сравнение характеристик образцов целлюлозы, полученной при одинаковой концентрации серной кислоты, но разных значениях жидкостного модуля, свидетельствует о том, что увеличение жидкостного модуля в целом приводит к некоторому уменьшению средней СП целлюлозы в ряде проведенных экспериментов. Однако явно выраженной тенденции к увеличению или уменьшению выхода продукта не наблюдается. Как правило, он изменяется в пределах отклонений, имеющих место в параллельных опытах, проведенных в идентичных условиях (± 1 %). Очевидно, это обусловлено неоднородностью по составу самой древесины, но вероятно связано и с колебаниями содержания надуксусной кислоты (в пределах 2 %) в растворах с различной концентрацией серной кислоты. Общая тенденция к уменьшению средней СП целлюлозы при изменении жидкостного модуля процесса от 1:50 до 1:10 (соответствует уменьшению расхода надуксусной кислоты, пероксида водорода и серной кислоты в пять раз), вероятно, связана с увеличением скоростей окислительной и гидролитической деструкции целлюлозы. Характер изменения средней СП

целлюлозы не согласуется с колебаниями концентраций надуксусной кислоты и пероксида водорода в использованных растворах.

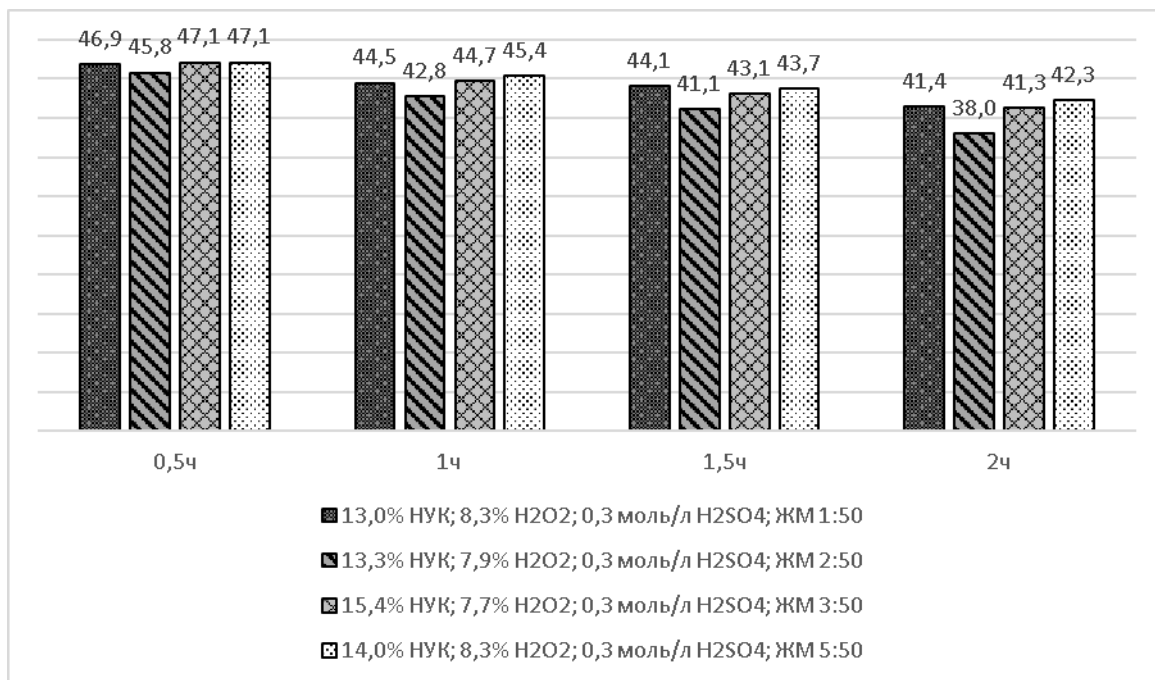


Рисунок 12 – Выход целлюлозы в зависимости от жидкостного модуля при концентрации надуксусной кислоты 13,0–15,4 % и серной кислоты – 0,3 моль/дм³

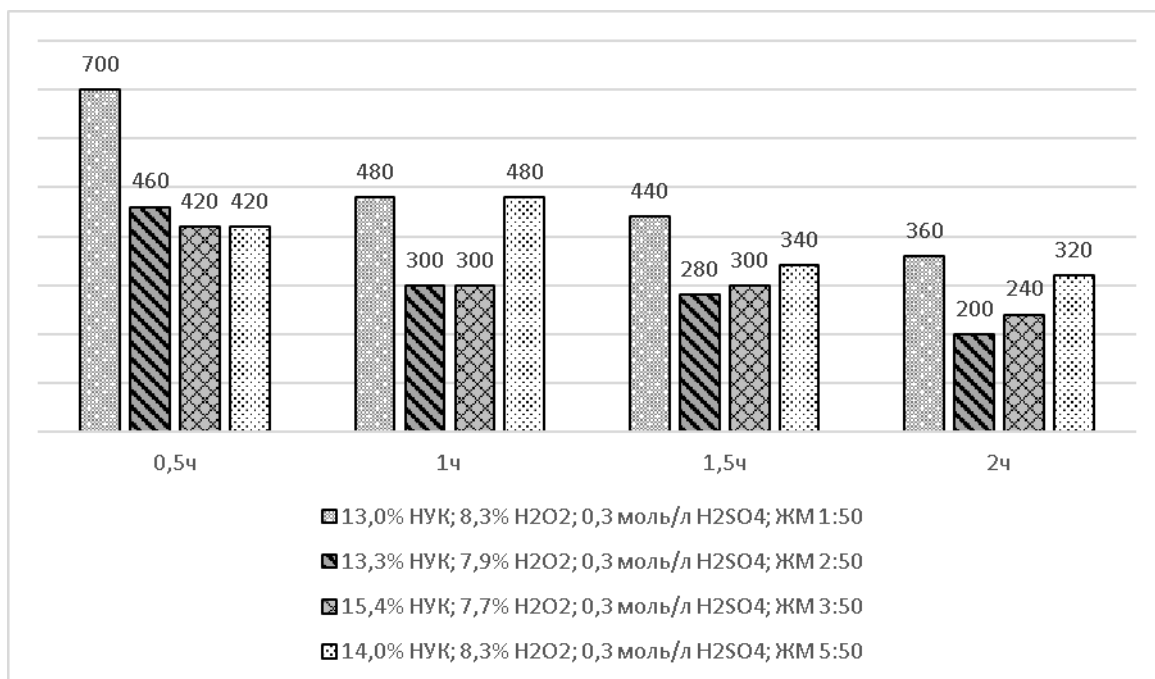


Рисунок 13 – Средняя СП целлюлозы в зависимости от жидкостного модуля при концентрации надуксусной кислоты 13,0–15,4 % и серной кислоты – 0,3 моль/дм³

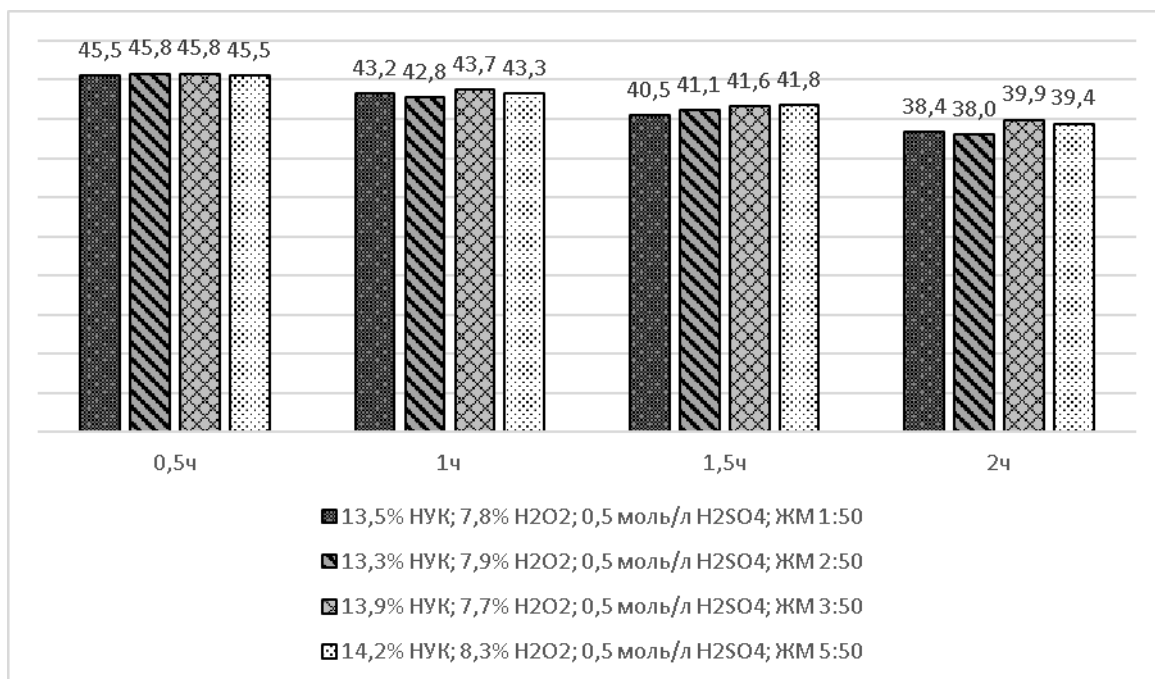


Рисунок 14 – Средняя СП целлюлозы в зависимости от жидкостного модуля при концентрации надуксусной кислоты 12,3–14,2 % и серной кислоты – 0,5 моль/дм³

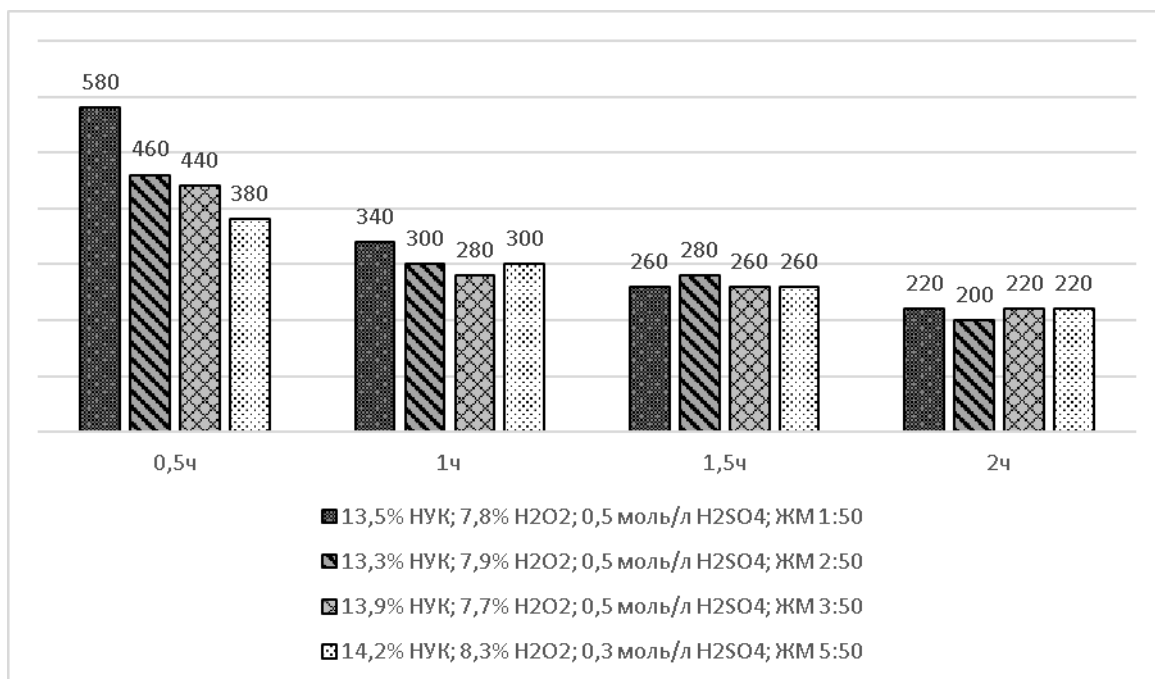


Рисунок 15 – Средняя СП целлюлозы в зависимости от жидкостного модуля при концентрации надуксусной кислоты 12,3–14,2 % и серной кислоты – 0,5 моль/дм³

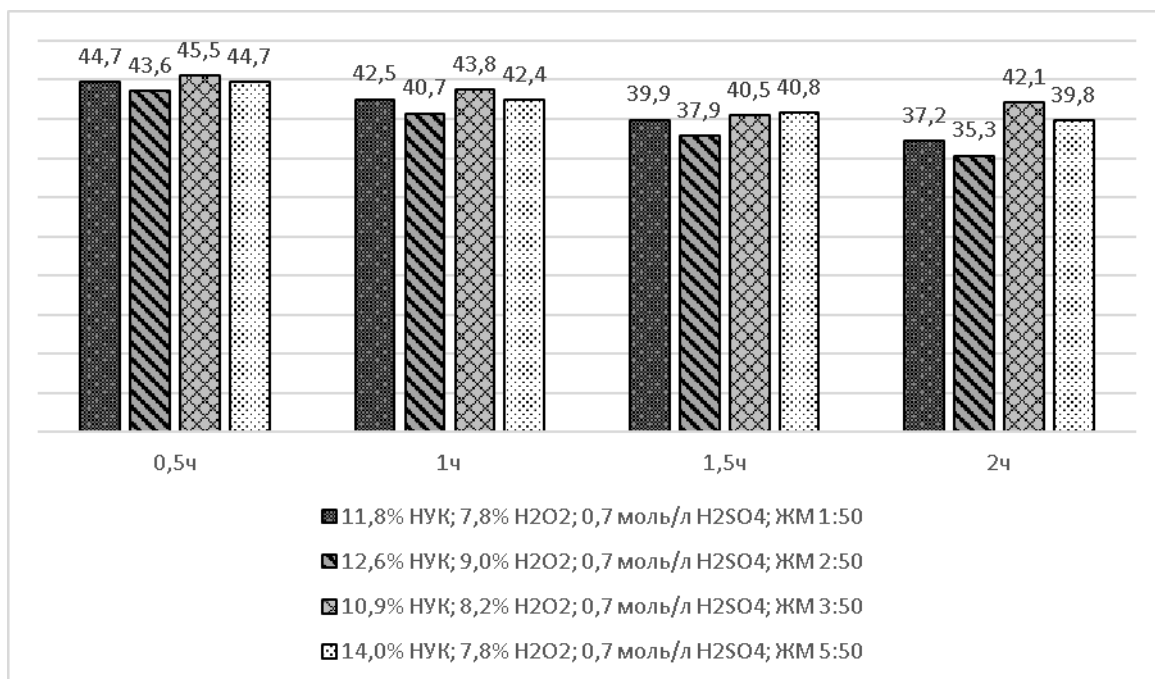


Рисунок 16 – Средняя СП целлюлозы в зависимости от жидкостного модуля при концентрации надуксусной кислоты 10,9–14,0 % и серной кислоты – 0,7 моль/дм³

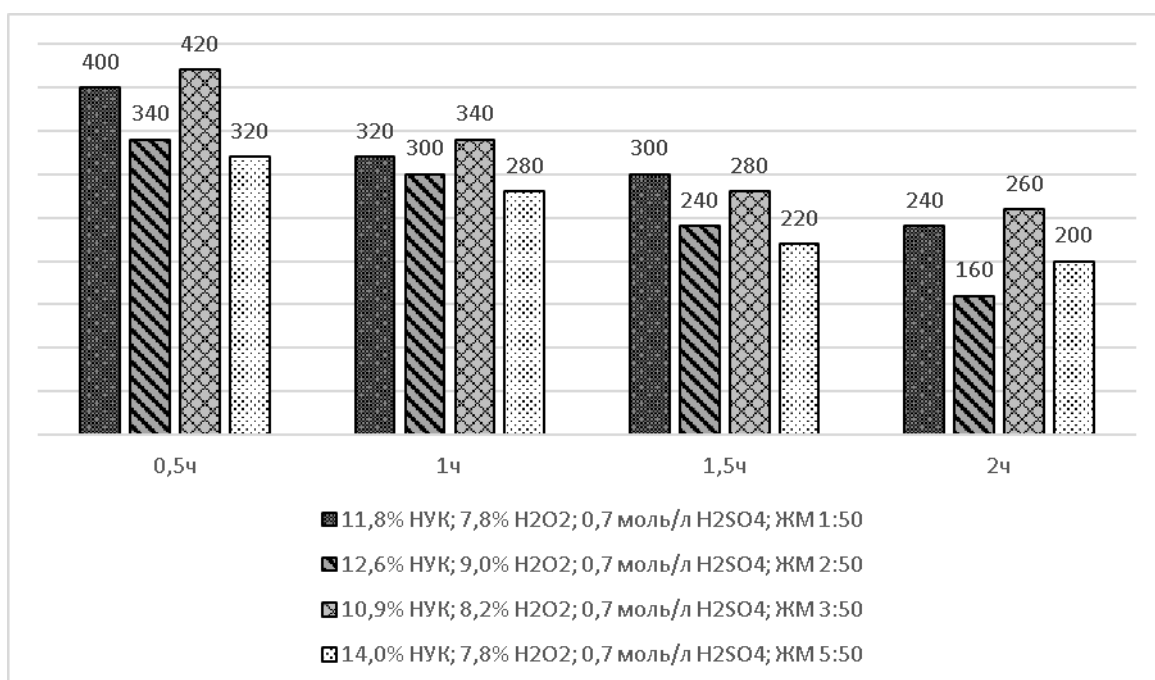


Рисунок 17 – Средняя СП целлюлозы в зависимости от жидкостного модуля при концентрации надуксусной кислоты 10,9–14,0 % и серной кислоты – 0,7 моль/дм³

Наблюдаемое противоречие может быть объяснено следующим образом. Вероятно изменение жидкостного модуля процесса от 1:50 до 1:10

приводит к увеличению поглощения микроволновой энергии реакционными смесями. С одной стороны, это может быть связано с увеличением объемной доли твердого нелетучего компонента, хорошо поглощающего МВИ. С другой стороны это может быть связано с увеличением в жидкой фазе концентрации полярных низкомолекулярных продуктов окислительной и гидролитической деструкции растительных полимеров, которые также хорошо поглощают энергию МВИ. Оба фактора вызывают более быстрый нагрев реакционных смесей и до более высокой температуры. Из-за высокого содержания таких компонентов варочного раствора как вода и уксусная кислота значительного перегрева реакционных смесей при изменении жидкостного модуля до 1:10 в реакторе открытого типа не происходит. Это в свою очередь наряду с уменьшением расхода реагентов на единицу массы древесины является причиной относительно небольшого уменьшения значений средней СП целлюлозы в полученных образцах.

Кроме того, для более полной характеристики исследованных процессов сразу же после получения целлюлозы определяли остаточное содержание надуксусной кислоты в растворах после окислительно-гидролитической обработки древесины, проведенной под воздействием МВИ при разных значениях жидкостного модуля. Для этого растворы после обработки древесины фильтровали через стеклянный пористый фильтр, быстро охлаждали под струей холодной воды до комнатной температуры и анализировали по методике анализа надуксусной кислоты. На рисунках 18–20 представлена динамика изменения остаточного содержания надуксусной кислоты в зависимости от продолжительности окислительно-гидролитической обработки под воздействием МВИ при значениях жидкостного модуля 1:25, 1:17 и 1:10. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в большинстве экспериментальных серий при одинаковой продолжительности процесса изменение жидкостного модуля от 1:25 до 1:10 приводит к уменьшению остаточной концентрации надуксусной кислоты не более чем на 2 %. Очевидно, это связано с расходом пероксида

водорода в процессе окислительно-гидролитической обработки древесины через образование надуксусной кислоты.

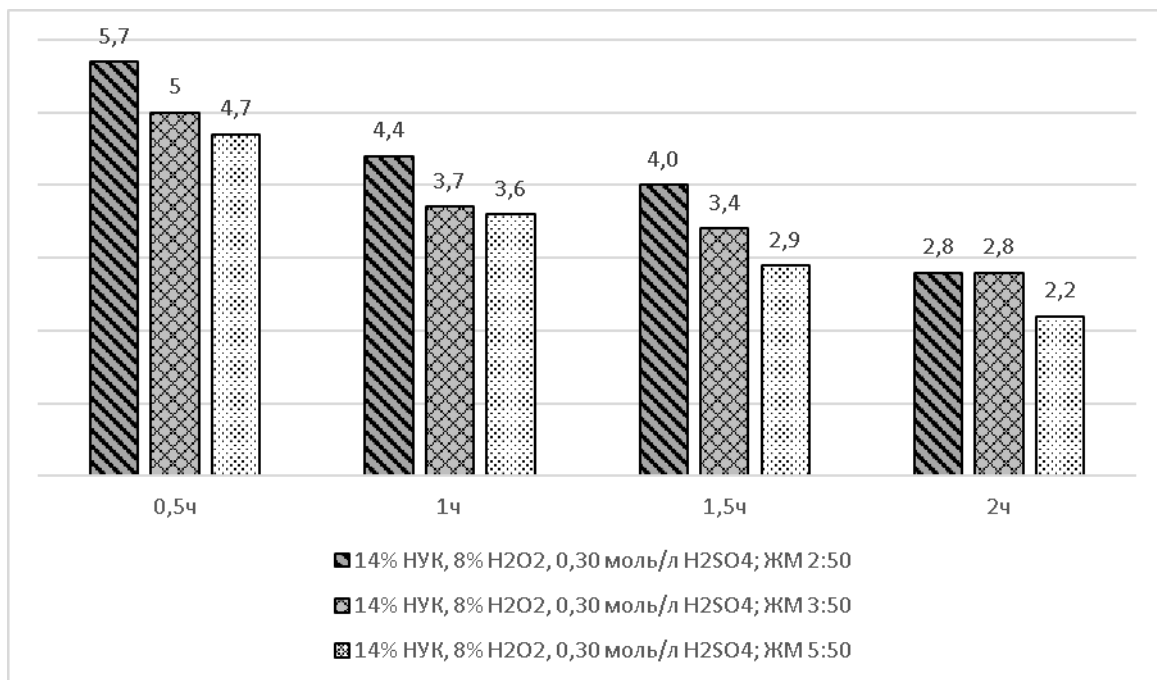


Рисунок 18 – Изменение остаточного содержания надуксусной кислоты в зависимости от жидкостного модуля (концентрация серной кислоты – 0,3 моль/дм³)

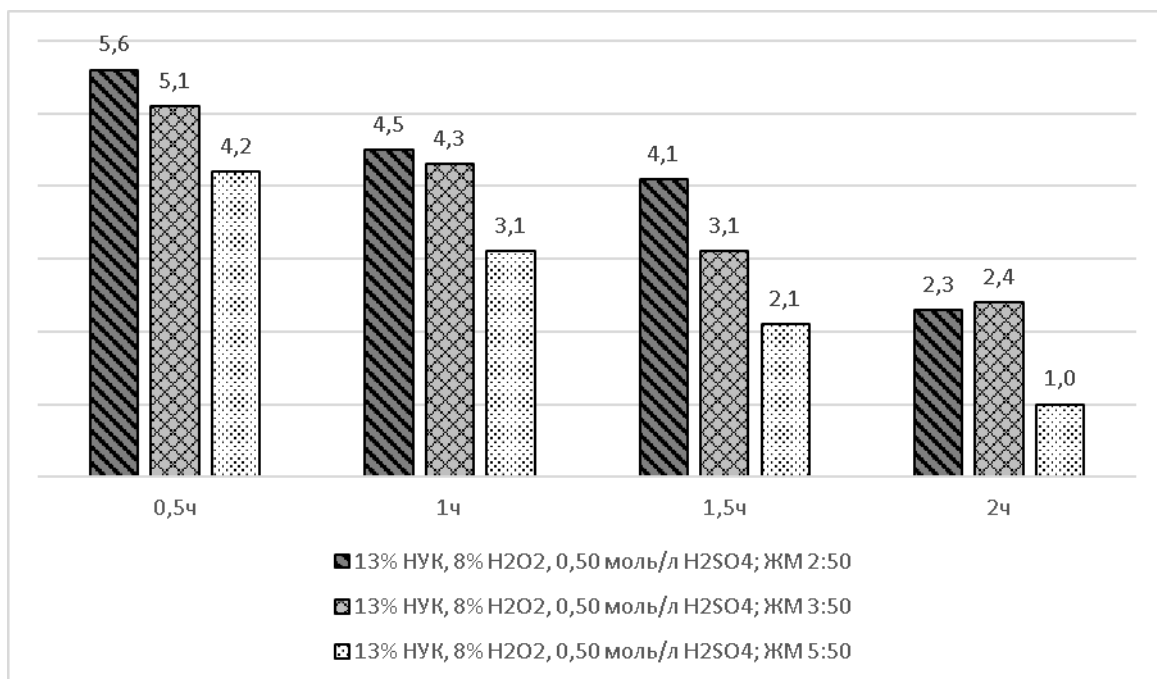


Рисунок 19 – Изменение остаточного содержания надуксусной кислоты в зависимости от жидкостного модуля (концентрация серной кислоты – 0,5 моль/дм³)

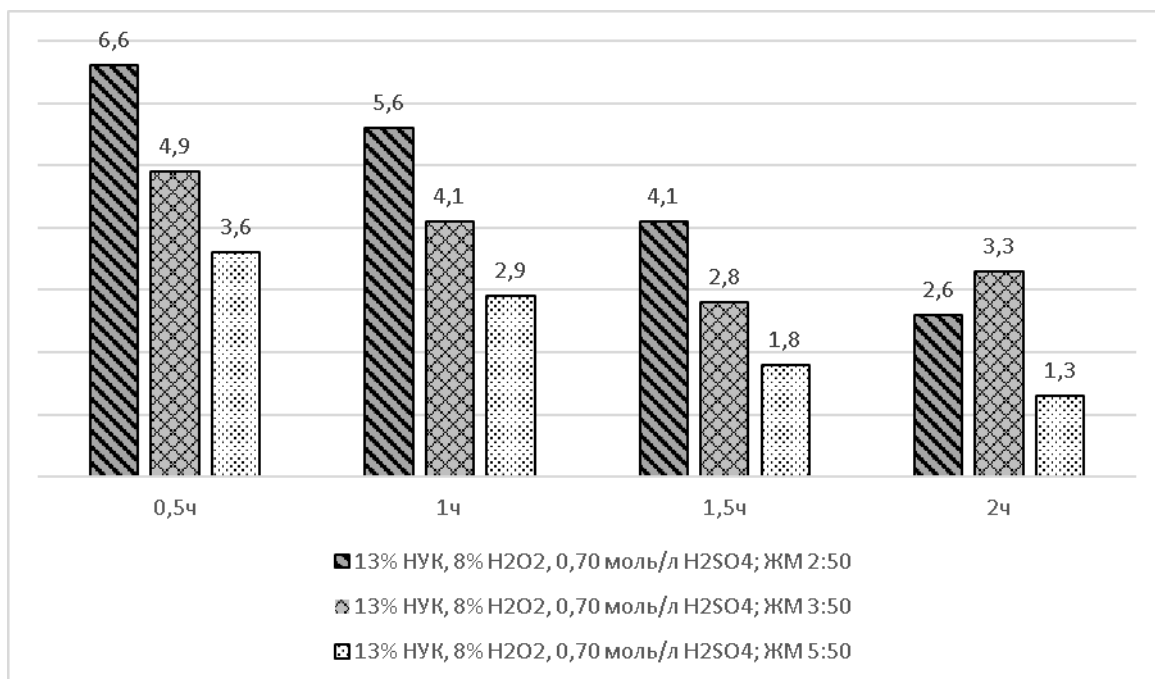


Рисунок 20 – Изменение остаточного содержания надуксусной кислоты в зависимости от жидкостного модуля (концентрация серной кислоты – 0,7 моль/дм³)

Таким образом, результаты исследования влияния жидкостного модуля на характеристики образцов целлюлозы, полученных под воздействием МВИ, свидетельствуют о принципиальной возможности повышения эффективности расхода надуксусной кислоты на окислительно-гидролитическую обработку древесины под воздействием МВИ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Определены условия получения целлюлозы высокого и нормального выхода (СП 480–900) из древесины сосны под воздействием МВИ: концентрация надуксусной кислоты 5–15 %, концентрация серной кислоты 0,05–0,3 моль/дм³, жидкостный модуль 1:50–1:10, продолжительность обработки древесины 0,5–1 ч.

2. Определены условия получения порошковой (СП 240–340) и микрокристаллической целлюлозы (СП 160–220) из древесины сосны под воздействием МВИ: концентрация надуксусной кислоты 11–15 %, концентрация серной кислоты 0,5–0,7 моль/дм³, жидкостный модуль 1:25–1:10, продолжительность обработки древесины 1–2 ч.

3. Установлено, что при окислительно-гидролитической обработке древесины сосны под воздействием МВИ происходит частичное разупорядочение надмолекулярной структуры целлюлозы с уменьшением индексов кристалличности от 0,64–0,68 до 0,49–0,56.

4. Показано, что воздействие МВИ интенсифицирует окислительную и гидролитическую деполимеризацию полисахаридов, позволяя сократить расход делигнифицирующих смесей на единицу массы древесины путем уменьшения жидкостного модуля от 1:50 до 1:10.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Торгашов В. И., Зубец О. В., Герт Е. В., Капуцкий Ф. Н. Сравнительное исследование надмолекулярной структуры целлюлозы из лиственной древесины, стеблей ржи, рапса и сои // Химия растительного сырья. – 2012. – № 1. – С. 31–37.
2. Хохлов А. В. Экономико-географический аспект развития производства целлюлозы и его сырьевой базы // Вестник Московского университета. Серия 5. География. – 2000. – № 2. – С. 18–22.
3. Суревич В. Древесина как сырье для производства целлюлозы // Химия древесины. – 1983. – № 6. – С. 33–40.
4. Эриныш П. П. Строение и свойства древесины как многокомпонентной полимерной системы // Химия древесины. – 1977. – № 1. – С. 8–25.
5. Количественный химический анализ растительного сырья / В. И. Шарков, Н. И. Куйбина, Ю. П. Соловьева, Т. А. Павлова. – М.: Лесная промышленность, 1976. – 72 с.
6. Боровиков А. М., Уголев Б. Н. Справочник по древесине. – М.: Лесная промышленность, 1989. – 296 с.
7. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции). – М.: Лесная промышленность, 1988. – 512 с.
8. Технология полимеров медико-биологического назначения. Полимеры природного происхождения / под ред. М. И. Штильмана. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. – 328 с.
9. Новоселов Н. П., Сашина Е. С. Межмолекулярное взаимодействие в системах целлюлоза – N-оксиды третичных аминов – вода (Обзор) // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 73, вып. 9. – С. 1409–1419.
10. Биогенез растительных волокон / под ред. Т. А. Горшковой. – М.: Наука, 2009. – 264 с.
11. Алешина Л. А., Глазкова С. В., Луговская Л. А., Подойникова

М. В., Фофанов А. Д., Силина Е. В. Современные представления о строении целлюлоз (обзор) // Химия растительного сырья. – 2001. – № 1. – С. 5–36.

12. Дудкин М. С. Классификация гемицеллюлоз // Химия древесины. – 1969. – № 3. – С. 19–20.

13. Никитин В. М. Химическая переработка древесины и ее перспективы. – М.: Лесная промышленность, 1974. – 88 с.

14. Краткая энциклопедия по структуре материалов / под ред. Д. В. Мартина. – М.: Техносфера, 2011. – 608 с.

15. Гемицеллюлозы / М. С. Дудкин, В. С. Громов, Н. А. Ведерников, Р. Г. Каткевич, Н. К. Черно. – Рига: Зинатне, 1991. – 488 с.

16. Никитин В. М. Теоретические основы делигнификации. – М.: Лесная промышленность, 1981. – 296 с.

17. Грушников О. П., Елкин В. В. Достижения и проблемы химии лигнина. – М.: Наука, 1973. – 296 с.

18. Сазанов Ю. Н., Грибанов А. В. Термохимия лигнина (обзор) // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83, № 2. – С. 177–197.

19. Карманов А. П., Давыдов В. Д., Богомолов Б. Д. Современное состояние проблемы неоднородности природного лигнина (обзор) // Химия древесины. – 1982. – № 2. – С. 3–25.

20. Непенин Н. И. Технология целлюлозы: в 3 т. Т. 1. Производство сульфитной целлюлозы. – М.: Лесная промышленность, 1976. – 624 с.

21. Аутлов С. А., Базарнова Н. Г., Кушнир Е. Ю. Микрокристаллическая целлюлоза: структура, свойства и области применения (обзор) // Химия растительного сырья. – 2013. – № 3. – С. 33–41.

22. Просвиников Д. Б., Ахметшин И. Р., Гайнуллина Д. Ш., Просвирникова Т. Д. Способы получения и области применения порошковой целлюлозы // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 17. – С. 109–112.

23. Patent 2978446 United States. Level-off D.P. cellulose products / O. A. Battista, P. A. Smith. – Filed 28.01.1957; patented 04.04.1961. – 4 p.

24. Patent 2313261 Canada. Process for preparing a high purity chemical-free microcrystalline cellulose from a chemically produced cellulose / P. Jollez, E. Chornet. – Filed 14.05.1998; patented 12.02.2002. – 21 p.

25. Чхубианишвили З. Н. Древесина быстрорастущих пород, ее строение, свойства и перспективы их использования в целлюлозно-бумажной промышленности. – Тбилиси: Издательство ЦК КП Грузии, 1973. – 279 с.

26. Вураско А. В., Минакова А. Р., Дрикер Б. Н., Сиваков В. П., Косачева А. М. Технология получения целлюлозы из недревесного растительного сырья // Химия растительного сырья. – 2010. – № 2. – С. 165–168.

27. Коробов В. В., Рушнов Н. П. Переработка низкокачественного сырья (проблемы безотходной технологии). – М.: Экология, 1991. – 288 с.

28. Беловежец Л. А., Волчатова И. В., Медведева С. А. Перспективные способы переработки вторичного лигноцеллюлозного сырья // Химия растительного сырья. – 2010. – № 2. – С. 5–16.

29. Мировое производство лесной продукции в 2014 г. [Электронный ресурс] // Лесная промышленность: информационное агентство Лес Онлайн. URL: <http://www.lesonline.ru/n/4BBA9> (дата обращения: 05.06.2017).

30. Шорыгина Н. Н., Резников В. М., Елкин В. В. Реакционная способность лигнина. – М.: Наука, 1976. – 368 с.

31. Gierer J. Chemistry of delignification. Part 1: General concept and reactions during pulping // Wood Science and Technology. – 1985. – Vol. 19, № 4. – P. 289–312.

32. Gierer J. Chemistry of delignification. Part 2: Reactions of lignins during bleaching // Wood Science and Technology. – 1985. – Vol. 20, № 1. – P. 1–33.

33. Дейнеко И. П. Утилизация лигнинов: достижения, проблемы и перспективы // Химия растительного сырья. – 2012. – № 1. – С. 5–20.

34. Полютов А. А., Пен Р. З., Бывшев А. В. Новые целлюлозные полуфабрикаты. – Красноярск: СибГТУ, 2003. – 236 с.

35. Батоев В. Б., Нимацыренова Г. Г., Дабалаева Г. С., Палицына С. С. Оценка загрязненности хлорированными фенолами бассейна реки Селенги // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т. 13, № 1. – С. 31–35.
36. Гляд В. М., Политова Н. К., Пономарев Д. А. Качественные показатели целлюлозы и состав фильтратов при «мягкой» ЕСF отбелке // Химия растительного сырья. – 2009. – № 4. – С. 27–30.
37. Богомолов Б. Д., Грошев А. С. Делигнификация древесины органическими растворителями (обзор) // Химия древесины. – 1980. – № 3. – С. 3–16.
38. Беловежец Л. А., Волчатова И. В., Медведева С. А. Деструкция модельных соединений лигнина пионерными штаммами грибов-колонизаторов древесных отходов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. Т. 18, № 1. – С. 25–31.
39. Новожилов Е. В., Пошина Д. Н. Биотехнологии в производстве целлюлозы для химической переработки (обзор) // Химия растительного сырья. – 2011. – № 3. – С. 15–32.
40. Волгина Т. Н., Кукурина О. С., Новиков В. Т. Исследование деструкции фенола окислительным способом // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т. 13, № 1. С. 41–44.
41. Демин В. А. Окислительная деструкция лигнина и целлюлозы пероксиреагентами: автореф. дисс. ... доктора хим. наук: 02.00.04. – Уфа, 1997. – 44 с.
42. Muurinen E. Organosolv pulping, a review and distillation study related to peroxyacid pulping. – Oulu: University of Oulu, 2000. – 314 p.
43. Jääskeläinen A. S., Tapanila T., Poppius-Levlin K. Carbohydrate reactions in peroxyacetic acid bleaching // Journal of Wood Chemistry and Technology. – 2000. – Vol. 20, № 1. – P. 43–59.
44. Иоффе Л. О., Зеликман П. И., Иванов Ю. С., Воробьев Ю. П., Сергеева В. В., Луканина Л. К. Неравномерность делигнификации древесины по толщине щепы при кислородно-щелочной варке // Химия древесины. –

1984. – № 6. – С. 49–53.

45. Савина И. И., Алексеев А. Д., Латош М. В., Резников В. М. Делигнификация древесины щелочным раствором перекиси водорода // Химия древесины. – 1979. – № 6. – С. 47–51.

46. Боголицын К. Г., Попова Н. Р., Скребец Т. Э., Кошелева А. Е. Делигнификация древесины, катализируемая соединениями металлов переменной валентности // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2002. – № 6. – С. 67–85.

47. Никитин В. М., Скачков В. М. О делигнификации осиновой древесины перекисью водорода // Химия древесины. – 1968. – № 2. – С. 43–45.

48. Латош М. В., 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.

49. Латош М. В., Алексеев А. Д., Резников В. М. Механизм процесса окисления древесины и ее компонентов перекисью водорода. 1. Превращения перекиси водорода при окислении древесины в щелочной среде // Химия древесины. – 1980. – № 2. – С. 38–42.

50. Пен Р. З., Каретникова Н. В. Катализируемая делигнификация древесины пероксидом водорода и пероксикислотами (обзор) // Химия растительного сырья. – 2005. – № 3. С. 61–73.

51. Poljak A. Holzaufschluß mit Peressigsäure // Angewandte Chemie A. – 1948. – Vol. 60, № 2. – P. 45–46.

52. Poljak A. Holzaufschluß mit Peressigsäure II. Cellulosebestimmung mit Peressigsäure // Holzforschung. – 1951. – Vol. 5, № 2. – P. 31–33.

53. Patent 2939813 United States. Pulping of lignocellulosic material / M. Wayman, G. R. Harris. – Filed 25.04.1956; patented 07.06.1960. – 2 p.

54. Leopold B. Chemical composition and physical properties of wood fibers. I. Preparation of holocellulose fibers from loblolly pinewood // Tappi. –

1961. – Vol. 44, № 3. – P. 230–232.

55. Thompson N. S., Kaustinen O. A. Some chemical and physical properties of pulps prepared by mild oxidative action // Tappi. – 1964. – Vol. 47, № 3. – P. 157–162.

56. Bailey C. W., Dence C. W. Peroxyacetic acid bleaching of chemical pulps // Tappi. – 1966. – Vol. 49, № 1. – P. 9–15.

57. Stevens W. P., Marton R. Effect of peracetic acid on the properties of high yield pulps // Tappi. – 1966. – Vol. 49, № 10. – P. 452–456.

58. Farrand J. C., Johnson D. C. Peroxyacetic acid oxidation of 4-methylphenols and their methyl ethers // Journal of Organic Chemistry. – 1971. – Vol. 36, № 23. – P. 3606–3612.

59. Albrecht J. S., Nicholls G. A. Fractionation and examination of soluble products from peroxyacetic acid delignification of loblolly pine // Paperi ja Puu. – 1974. – № 11. – P. 927–943.

60. Johnson D. C. Lignin reactions in delignification with peroxyacetic acid // 1st International Symposium on Delignification with Oxygen, Ozone and Peroxides. – Raleigh, 1975. – P. 217–228.

61. Левуш С. С., Брюховецкий В. А. Способы получения надуксусной кислоты // Химическая промышленность, 1983. – № 9. – С. 523–525.

62. Brasileiro L.B., Colodette J.L., Piló-Veloso D.A utilização de perácidos na deslignificação e no branqueamento de polpas celulósicas // Química Nova. – 2001. – Vol. 24, № 6. – P. 819–829.

63. Križman P., Kovač F., Tavčer P. F. Bleaching of cotton fabric with peracetic acid in the presence of different activators // Coloration Technology. – 2005. – Vol. 121. – P. 304–309.

64. Количественный химический анализ растительного сырья / В. И. Шарков, Н. И. Куйбина, Ю. П. Соловьева, Т. А. Павлова. – М.: Лесная промышленность, 1976. – 72 с.

65. Patent 3554775 United States. Production of cellulose esters / D. Abson, R. P. Taylor. – Filed 26.04.1967; patented 12.01.1971. – 5 p.

66. Васютын Я. М., Гавенко В. О., Гарбузюк И. А., Иванчишин О. П., Макитра Р. Г. Влияние минеральных солей на скорость распада надуксусной кислоты в водных растворах // Украинский химический журнал. – 1989. – Т. 55. – № 6. – С. 584–587.

67. Харчук В. Г., Петров Л. А., Коленко И. П. Кислотно-каталитическое разложение надуксусной кислоты в жидкой фазе // Журнал прикладной химии. – 1985. – Т. 58, № 6. – С. 1332–1336.

68. Рудак В. Б., Голова Б. М., Левуш С. С. Стабилизация растворов надуксусной кислоты // Журнал прикладной химии. – 1982. – Т. 55, № 9. – С. 2128–2130.

69. Патент 2312110 Российская Федерация. Способ получения микрокристаллической целлюлозы из соломы злаковых / Б. Н. Кузнецов, В. Г. Данилов, О. В. Яценкова, Е. Ф. Ибрагимова. – Заявлено 19.07.2006; опубликовано 10.12.2007. – Бюл. № 34. – 5 с.

70. Кузнецов Б. Н., Судакова И. Г., Гарынцева Н. В., Иванченко Н. М. Делигнификация древесины пихты пероксидом водорода в мягких условиях в присутствии сернокислотного катализатора // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2013. – Т. 6, № 4. – С. 361–371.

71. Каретникова Н. В., Пен Р. З., Пен В. Р. Низкотемпературная окислительная делигнификация древесины. 5. Оптимизация пероксидной варки // Химия растительного сырья. – 1999. – №2. – С. 45–47.

72. Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов / Д. Л. Рахманкулов, И. Х. Бикбулатов, Н. С. Шулаев, С. Ю. Шавшукова. – М.: Химия, 2003. – 220 с.

73. Гигиенические критерии состояния окружающей среды. Вып. 16. Радиочастоты и микроволны. – М.: Медицина, 1984. – 145 с.

74. Целинский И. В., Астратьев А. А., Брыков А. С. Применение микроволнового нагрева в органическом синтезе // Журнал общей химии. – 1996. – Т. 66, вып. 10. – С. 1699–1704.

75. Kappe C. O. High-speed combinatorial synthesis utilizing microwave

irradiation // Current opinion in chemical biology. – 2002. – Vol. 6, № 3. – P. 314–320.

76. Loupy A., Perreux L., Liagre M., Burle K., Moneuse M. Reactivity and selectivity under microwaves in organic chemistry. Relation with medium effects and reaction mechanisms // Pure and Applied Chemistry. – 2001. – Vol. 73, № 1. – P. 161–166.

77. Li S., Zhang C., Fang G. Preparation of Wood Holocellulose with Microwave Auxiliary // Journal of Northeast Forestry University. – 2004. – Vol. 32, № 3. – P. 40–41.

78. Касаткин В. В., Литвинюк Н. Ю., Агафонова Н. М. и др. Окислительный гидролиз стеблей льна в активированной СВЧ-полем среде // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2004. – № 9. – С. 24–26.

79. Касимова Х. К., Юнусов М. Ю., Набиев Д. С. и др. Сорбционные исследования хлопковой целлюлозы, отбеленной традиционным способом и под воздействием СВЧ-излучения // Международная научно-техническая конференция «Актуальные проблемы переработки льна в современных условиях». Лен-2004: сб. трудов: 7–8 окт. 2004 г. – Кострома: Костромской гос. технологический ун-т., 2004. – С. 65.

80. Wan J. K. S., Radoiu M., Kalatchev I. et al. Microwave enhanced non-alkaline bleaching of mechanical pulps: A new solution to an old problem // Research on Chemical Intermediates. – 2000. – Vol. 26, № 9. – P. 931–939.

81. Болтовский В. С. Влияние электромагнитного поля СВЧ на процессы гидролитической и биохимической переработки растительного сырья (обзор) // Материалы, технологии, инструменты. – 2001. – Вып. 6, № 3. – С. 90–95.

82. Сарымсаков А. А., Балтаева М. М., Набиев Д. С., Рашидова С. Ш., Югай С. М. Диспергированная микрокристаллическая целлюлоза и гидрогели на ее основе // Химия растительного сырья. – 2004. – № 2. – С. 11–16.

83. Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные

работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – 320 с.

84. Целлюлоза и ее производные: в 2 т. Т. 1 / под ред. Н. Байклза и Л. Сегала. – М.: Мир, 1974. – 499 с.

85. Захаров Л. Н. Техника безопасности в химических лабораториях: справ. – Л.: Химия, 1991. – 336 с.

86. Вредные вещества в промышленности: справочник для химиков, инженеров и врачей: в 3 т.; под ред. Н.В. Лазарева. Л.: Химия, 1976. – 3 т.

87. Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 3. Меди – Полимерные / под ред. И.Л. Кнунянца и др. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. – 639 с.

Приложение А

Последний лист выпускной квалификационной работы

Выпускная квалификационная работа выполнена мной совершенно самостоятельно. Все использованные в работе материалы и концепции из опубликованной научной литературы и других источников имеют ссылки на них.

18.06.2017 г.

Д. Е. Вовченко