

УДК 662.73

КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ ТОРФЯНЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© 2020 г. М. В. Ефанов^{1,*}, М. П. Сартаков^{1,**}

¹ ООО «МИП «Югра-Биотехнологии», 628011 Ханты-Мансийск, Россия

*e-mail: efanov_1973@mail.ru

**e-mail: mpsmps@bk.ru

Поступила в редакцию 10.07.2019 г.

После доработки 10.07.2019 г.

Принята к публикации 04.10.2019 г.

Изучено влияние условий карбоксиметилирования торфяных гуминовых кислот монохлорацетатом натрия в присутствии гидроксида натрия механохимическим способом на содержание связанных карбоксиметильных групп и растворимость полученных продуктов в воде. Получены высокозамещенные продукты О-алкилирования, содержащие до 13.3% связанных карбоксиметильных групп, растворимые в воде до 95%.

Ключевые слова: *карбоксиметилирование, торфяные гуминовые кислоты, монохлорацетат натрия, гидроксид натрия, механохимический метод*

DOI: 10.31857/S0023117720010028

Торф — уникальный природный композит, источник гуминовых веществ и сырье для промышленности и сельского хозяйства [1]. Комплексное использование торфа — это одна из актуальных задач торфяной промышленности. Наиболее оптимальным в этом направлении является путь глубокой химической переработки всей биомассы торфа с целью получения непосредственно из него различных гуминовых препаратов. Гуминовые кислоты и продукты их химической модификации имеют важное значение для использования в различных областях промышленности. Основное применение они находят в качестве стимуляторов роста и удобрений в сельском хозяйстве [1].

Процесс карбоксиметилирования целлюлозы и древесины — это перспективное производство поверхностно-активных веществ для применения в качестве регуляторов реологических свойств суспензий и стимуляторов роста растений [2, 3]. Карбоксиметилированию непосредственно древесины посвящено значительное количество публикаций [2–8]. Проведены работы, направленные на получение карбоксиметилированной целлюлозы непосредственно из древесины [2]. При этом сокращается число стадий получения, а следовательно, стоимость карбоксиметилцеллюлозы. Процесс карбоксиметилирования рассматривается как метод утилизации отходов сельскохозяйственной переработки (жома сахарного тростника, рисовой соломы, джута, отходов хлопка, дере-

вообработки и т.д.). Таким образом, продукты карбоксиметилирования находят широкое применение в промышленности, а сам процесс карбоксиметилирования интенсивно изучается [5].

В работе [3] впервые проведено исследование процесса взаимодействия лигноуглеводных материалов с монохлоруксусной кислотой в среде пропанола-2. Изучена реакция О-алкилирования древесины различных пород в среде пропанола-2 в присутствии NaOH при 50°C в течение 3 ч. Показано, что все изученные лигноуглеводные материалы различного состава вступают в реакцию с монохлоруксусной кислотой в среде пропанола-2 с образованием частично растворимых (42–64%) в воде продуктов, содержащих до 12.0% карбоксиметильных групп [3]. В работе [6] изучено влияние предварительной щелочной обработки древесины березы на процесс ее карбоксиметилирования в среде пропанола-2. Показано, что содержание карбоксиметильных групп зависит от продолжительности и температуры предварительной щелочной обработки древесины.

Торф и древесина имеют общее сходство в химическом составе и одну биологическую природу. Торф в отличие от древесины содержит кроме целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз еще и гуминовые вещества, которые легко реагируют со щелочами и содержат значительное количество кислых ОН-групп, наиболее реакционноспособных в щелочной среде. В работах [9, 10] изучено карбоксиметилирование торфа под действием

Таблица 1. Функциональный состав исходных гуминовых кислот*

Образец	Содержание функциональных групп, % на <i>daf</i>			
	общих ОН	алифатических ОН	фенольных ОН	СООН
Исходные гуминовые кислоты	10.5	7.1	3.4	4.8

*Влага (I^A) исходных гуминовых кислот 6.0%, зольность (A^d) 5.0%.

монохлоруксусной кислоты в среде пропанола-2 в присутствии гидроксида натрия. Впервые получены водорастворимые карбоксиметилированные производные торфа. Технология карбоксиметилирования торфа в среде органических растворителей имеет существенные недостатки: использование токсичных органических растворителей, образование отходов.

Авторами разработан высокоэффективный механохимический метод карбоксиметилирования торфа под действием монохлорацета натрия в присутствии гидроксида натрия [11, 12]. Получены продукты карбоксиметилирования торфа, содержащие до 25.4% карбоксиметильных групп, растворимые в водно-щелочных растворах до 84% [12].

Цель настоящей работы — изучение реакционной способности основного компонента торфа — торфяных гуминовых кислот в условиях механохимического карбоксиметилирования.

В качестве исходного сырья для выделения гуминовых кислот использовали низинный торф со степенью разложения около 30%, содержащий 32.9% гуминовых кислот. Из исходного низинного торфа методом экстракции щелочным раствором пирофосфата натрия по методике [13] с выходом 25% выделены гуминовые кислоты.

Изучен химический состав выделенных торфяных гуминовых кислот. Влажность определяли гравиметрически после высушивания в сушильном шкафу при $100 \pm 5^\circ\text{C}$, зольность — сожжением в муфеле при 600°C . Общее содержание гидроксильных групп определяли методом ацетилирования по Верлею, содержание алифатических гидроксильных групп — методом фталирования, а содержание фенольных гидроксильных групп — хемосорбционным методом [9]. Элементный анализ гуминовых кислот и их карбоксиметильных эфиров (С, Н, N, О) проводили на элементном анализаторе CHNS-O марки *EuroEA 3000* с ГЖХ-детектором. Расчет содержания элементов (С, Н, N, О) вели на обесмоленную и обеззоленную навеску препаратов гуминовых кислот, содержание кислорода рассчитывали по разности. В табл. 1 приведены данные функционального анализа исходных гуминовых кислот.

Процесс карбоксиметилирования гуминовых кислот проводили следующим образом. В термостатируемый реактор мельницы VML-2 загружа-

ли навеску воздушно-сухого образца торфяных гуминовых кислот массой 5.0 г, добавляли гидроксид натрия и монохлорацетат натрия в количествах 1–3 моль реагента на 1 моль ОН-групп гуминовых кислот и подвергали интенсивной механохимической обработке в течение 10–60 мин при температуре 25°C в реакторе мельницы (термостатирование). По окончании реакции полученные продукты промывали этанолом, подкисленным уксусной кислотой до pH 5, затем — этанолом до нейтральной реакции и до отрицательной реакции на хлорид-ионы с нитратом серебра и сушили в эксикаторе до постоянной массы. Содержание карбоксиметильных групп в полученных продуктах определяли методом обратного кондуктометрического титрования с учетом поправки на содержание кислых СООН-групп в исходных гуминовых кислотах согласно [14]. Также определяли растворимость полученных продуктов в воде.

При содержании в гуминовых кислотах 10.5% ОН-групп (табл. 1) теоретически максимально в их состав возможно ввести до 26.8% карбоксиметильных групп. Следовательно, по отношению экспериментально определенного количества вводимых карбоксиметильных групп к теоретически возможному их содержанию можно оценить степень превращения ОН-групп в реакции карбоксиметилирования.

Изучено влияние продолжительности механохимической обработки гуминовых кислот монохлорацетатом натрия в присутствии гидроксида натрия при мольном соотношении ОН : NaOH : $\text{MXANa} = 1 : 1 : 1$ при 25°C на содержание связанных карбоксиметильных групп и растворимость полученных продуктов в воде.

Как показывают результаты проведенных экспериментов (табл. 2), при увеличении продолжительности механохимического карбоксиметилирования гуминовых кислот от 10 до 60 мин при 25°C и при мольном соотношении ОН : NaOH : $\text{ClCH}_2\text{COONa} = 1 : 1 : 1$ происходит закономерное увеличение содержания связанных карбоксиметильных групп и растворимости полученных продуктов в воде. Продукт с максимальной растворимостью в воде на 95% получается через 60 мин О-алкилирования (табл. 2). Степень превращения ОН-групп гуминовых кислот изменяется от 17 до 50%, т.е. за 60 мин механохимическо-

Таблица 2. Влияние продолжительности (t , мин) механохимического карбоксиметилирования гуминовых кислот в присутствии гидроксида натрия на свойства полученных продуктов*

Образец	t , мин	Содержание КМГ, % на daf	Степень превращения ОН-групп, %	Растворимость в воде, %
Исходные гуминовые кислоты	—	—	—	7
1	10	4.5	17	35
2	20	6.9	25	56
3	30	8.8	33	78
4	40	10.7	40	87
5	50	12.5	47	93
6	60	13.3	50	95

*Масса гуминовых кислот 5.0 г, мольное соотношение $OH : NaOH : ClCH_2COONa = 1 : 1 : 1$, температура карбоксиметилирования 25°C.

Таблица 3. Влияние мольного соотношения $OH : NaOH : ClCH_2COONa$ в процессе механохимического карбоксиметилирования гуминовых кислот на свойства их карбоксиметилированных производных*

Образец	Мольное соотношение $OH : NaOH : ClCH_2COONa$	Содержание КМГ, % на daf	Степень превращения ОН-групп, %	Растворимость в воде, %
Исходные гуминовые кислоты	—	—	—	7
3	1 : 1 : 1	8.8	33	78
7	1 : 2 : 1	7.4	28	62
8	1 : 3 : 1	6.5	24	51
9	1 : 1 : 2	10.2	38	85
10	1 : 1 : 3	12.6	47	94

*Масса гуминовых кислот 5.0 г, продолжительность карбоксиметилирования 30 мин, температура карбоксиметилирования 25°C.

го карбоксиметилирования алкилируется до 50% ОН-групп гуминовых кислот.

Изучено влияние мольного соотношения $OH : NaOH : ClCH_2COONa$ в процессе механохимического карбоксиметилирования гуминовых кислот на свойства их карбоксиметилированных производных (табл. 3). Установлено, что при увеличении количества гидроксида натрия от 1 до 3 моль, приходящегося на 1 моль ОН-групп гуминовых кислот при механохимическом карбоксиметилировании в течение 30 мин при 25°C, происходит уменьшение содержания связанных карбоксиметильных групп и растворимости полученных продуктов в воде, очевидно, за счет увеличения вклада побочной реакции монохлорацетата натрия со щелочью (табл. 3).

При увеличении же количества монохлорацетата натрия от 1 до 3 моль, приходящегося на 1 моль ОН-групп гуминовых кислот при механохимическом карбоксиметилировании в течение 30 мин при 25°C, происходит закономерное увеличение содержания связанных карбоксиметильных групп и растворимости полученных продуктов в воде за счет более полного протекания реакции О-алки-

лирования. Продукт с максимальной растворимостью в воде на 94% получается при мольном соотношении $OH : NaOH : ClCH_2COONa = 1 : 1 : 3$ (табл. 3).

Для изучения реакционной способности ОН-групп гуминовых кислот в реакции механохимического карбоксиметилирования определено содержание их различных типов (алифатических и фенольных) в некоторых образцах карбоксиметилированных гуминовых кислот при различной продолжительности карбоксиметилирования при мольном соотношении $OH : NaOH : MXANa = 1 : 1 : 1$ при 25°C (табл. 4). Показано, что при увеличении продолжительности механохимического карбоксиметилирования гуминовых кислот от 10 до 60 мин при 25°C и при мольном соотношении $OH : NaOH : ClCH_2COONa = 1 : 1 : 1$ происходит закономерное увеличение содержания связанных карбоксиметильных групп в полученных продуктах при эквивалентном уменьшении содержания ОН-групп всех типов (алифатических и фенольных). Причем содержание фенольных ОН-групп гуминовых кислот уменьшается более значительно, чем алифатических. Вероят-

Таблица 4. Функциональный состав некоторых продуктов карбоксиметилирования гуминовых кислот*

Образец	<i>t</i> , мин	Содержание КМГ, % на <i>daf</i>	Содержание ОН-групп, % на <i>daf</i>	
			фенольных	алифатических
Исходные гуминовые кислоты	—	—	3.4	7.1
1	10	4.5	2.6	6.7
3	30	8.8	2.1	6.2
6	60	13.3	1.5	5.8

*Масса гуминовых кислот 5.0 г, мольное соотношение ОН : NaOH : ClCH₂COONa = 1 : 1 : 1, температура карбоксиметилирования 25°C.

но, это обусловлено более высокой реакционной способностью фенольных ОН-групп по сравнению с алифатическими в щелочной среде и определяется их более высокой кислотностью (табл. 4).

Изучен элементный состав некоторых продуктов карбоксиметилирования гуминовых кислот в зависимости от продолжительности их механохимического карбоксиметилирования (при мольном соотношении ОН : NaOH : МХАNa = 1 : 1 : 1 при 25°C). Данные представлены в табл. 5. Установлено, что при увеличении продолжительности механохимического карбоксиметилирования гуминовых кислот от 10 до 60 мин происходит увеличение содержания углерода при незначительном уменьшении содержания водорода за счет замещения водорода ОН-групп на карбоксиметильные группы. Снижение содержания азота может свидетельствовать о щелочном механохимическом расщеплении азотсодержащих функциональных групп гуминовых кислот.

Таким образом, в процессе механохимического карбоксиметилирования под действием монохлорацетата натрия в состав гуминовых кислот вводится до 13.3% связанных ионогенных карбоксиметильных групп, которые придают им высокую растворимость в воде.

Изучены ИК-спектры исходных гуминовых кислот и продукта их карбоксиметилирования

при мольном соотношении реагентов 1 : 1 : 3. ИК-спектры продуктов О-алкилирования отличаются от ИК-спектра исходных гуминовых кислот во всем интервале исследуемых частот 4000–600 см⁻¹. В спектре продукта сохраняется полоса поглощения в области около 3400 см⁻¹, ответственная за колебания ОН-групп с ослабленными Н-связями, что свидетельствует об их неполном замещении. Продукт карбоксиметилирования содержит в своем составе –СН₂СООН-группу, связанную простой эфирной связью. Валентным колебаниям карбоксила карбоксиметильной группы в ИК-спектре соответствуют полосы поглощения при 1710 см⁻¹. Полоса в области около 680 см⁻¹ относится к деформационным колебаниям связи СН₂-групп в карбоксиметильной группе.

Таким образом, ИК-спектральные данные подтверждают протекание реакции О-алкилирования с частичным замещением ОН-групп гуминовых кислот с введением в их состав карбоксиметильных групп.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучено влияние продолжительности механохимического карбоксиметилирования гуминовых кислот под действием монохлорацетата натрия в присутствии гидроксида натрия при 25°C на содержание связанных карбоксиметильных групп и растворимость полученных продуктов в воде. Показано, что при увеличении продолжительности механохимического карбоксиметилирования гуминовых кислот в присутствии щелочи происходит закономерное увеличение содержания связанных карбоксиметильных групп и растворимости получаемых карбоксиметильных эфиров в воде.

2. Изучено влияние мольного соотношения ОН : NaOH : ClCH₂COONa в процессе механохимического карбоксиметилирования гуминовых кислот на свойства их карбоксиметилированных производных. Установлено, что оптимальным является мольное соотношение ОН : NaOH : ClCH₂COONa = 1 : 1 : 3.

Таблица 5. Элементный состав некоторых продуктов карбоксиметилирования гуминовых кислот*

Образец	<i>t</i> , мин	Содержание элемента, % на <i>daf</i>			
		С	Н	Н	О (по разности)
Исходные гуминовые кислоты	—	56.2	6.3	3.8	33.7
1	10	58.3	6.1	3.5	32.1
3	30	60.1	5.9	3.2	30.8
6	60	62.5	5.7	2.9	28.9

*Масса гуминовых кислот 5.0 г, мольное соотношение ОН : NaOH : ClCH₂COONa = 1 : 1 : 1, температура карбоксиметилирования 25°C.

3. Установлено, что при увеличении продолжительности механохимического карбоксиметилирования гуминовых кислот от 10 до 60 мин при 25°C и мольном соотношении $\text{OH} : \text{NaOH} : \text{ClCH}_2\text{COONa} = 1 : 1 : 1$ происходит закономерное увеличение содержания связанных карбоксиметильных групп в полученных продуктах при эквивалентном уменьшении содержания OH -групп всех типов (алифатических и фенольных), причем содержание фенольных OH -групп гуминовых кислот уменьшается более значительно, чем алифатических.

4. Методом ИК-спектроскопии доказано, что продукты карбоксиметилирования гуминовых кислот содержат связанные карбоксиметильные группы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Ханты-Мансийского автономного округа – Югры (проект № 18-43-860001_р_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Наумова Г.В.* Торф в биотехнологии. Минск: Наука и техника, 1987. 158 с.
2. *Григорьева Т.А., Давыдова М.И.* // Пластические массы. 1981. № 11. С. 42.
3. *Калюта Е.В., Мальцев М.И., Маркин В.И.* // Хим. раст. сырья. 2016. № 2. С. 145. <https://doi.org/10.14258/jcprgm.2016021296>
4. *Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Галочкин А.И.* // Химия растительного сырья. 1997. № 1. С. 26.
5. *Базарнова Н.Г., Токарева И.В., Ольхов Ю.А., Галочкин А.И., Карпова Е.В.* // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1998. Т. 41. № 5. С. 104.
6. *Базарнова Н.Г., Катраков И.Б., Маркин В.И.* // Росс. хим. журн. 2004. Т. 68. № 3. С. 108.
7. *Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Галочкин А.И., Захарова В.В.* // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1998. № 5. С. 108.
8. *Колосов П.В., Маркин В.И., Базарнова Н.Г.* Способ получения сшитого карбоксиметилированного лигноуглеводного материала. Пат. 2387668 РФ // Б.И. 2010. № 12. С. 10.
9. *Ефанов М.В., Франкиевский В.Н., Попова А.А.* Способ карбоксиметилирования торфа. Пат. 2446201 РФ // Б.И. 2012. № 9. С. 48.
10. *Ефанов М.В., Попова А.А.* // ХТТ. 2011. № 4. С. 60 [Solid Fuel Chemistry, 2011, vol. 45, № 4, p. 270. DOI:10.3103/S0361521911040045]
11. *Ефанов М.В., Яговитин Д.В.* Способ карбоксиметилирования торфа. Пат. 2656461 РФ // Б.И. 2018. № 16. С. 59.
12. *Ефанов М.В., Ананьина И.В., Коньшин В.В., Сартаков М.П., Чумак В.А.* // ХТТ. 2019. № 2. С. 50 [Solid Fuel Chemistry, 2019, vol. 53, № 2, p. 108. DOI:10.1134/S0023117719020051]
13. Методические указания по анализу торфа. Л.: Изд-во ВНИИТП, 1973. 87 с.
14. *Закис Г.Ф.* Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига: Зинатне, 1987. 288 с.