

## МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ ТОРФА

© М. В. Ефанов, И. В. Ананьина, В. В. Коньшин, М. П. Сартаков

ООО «МИП «Югра-Биотехнологии», 628011, г. Ханты-Мансийск, ул. Студенческая, д. 27  
E-mail: efanov\_1973@mail.ru

Поступила в Редакцию 19 октября 2018 г.

После доработки 12 апреля 2019 г.

Принята к публикации 25 мая 2019 г.

*Изучено влияние продолжительности синтеза, количества щелочи и количества алкилирующего реагента при карбоксиметилировании торфа монохлорацетатом натрия в присутствии гидроксида натрия в условиях механохимической обработки на содержание связанных карбоксиметильных групп и растворимость полученных продуктов в водно-щелочных растворах.*

Ключевые слова: торф; карбоксиметилирование; механохимический метод; поверхностно-активные материалы; стимуляторы роста растений

DOI: 10.1134/S0044461819080152

Торф — уникальный природный композит, источник гуминовых веществ и сырье для промышленности и сельского хозяйства [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].

Торф и древесина имеют сходный химический состав и одну биологическую природу. Торф в отличие от древесины содержит кроме целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз гуминовые вещества, которые легко реагируют со щелочами и содержат значительное количество кислых ОН-групп, наиболее реакционноспособных в щелочной среде. В работах [3, 4] изучено карбоксиметилирование торфа под действием 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.

Ранее был разработан механохимический метод карбоксиметилирования торфа монохлорацетатом натрия в присутствии гидроксида натрия [5]. Цель настоящей работы — изучение процесса карбоксиметилирования торфа монохлорацетатом натрия в

присутствии гидроксида натрия для получения высокоэффективной безотходной технологии водорастворимых поверхностно-активных полимерных материалов и стимуляторов роста растений.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В качестве исходного сырья использовали низинный торф. Химический анализ исходного торфа проводили по методикам, описанным в [6]. Влажность определяли гравиметрически после высушивания в сушильном шкафу при  $100 \pm 5^\circ\text{C}$ , зольность — сжиганием в муфеле при  $600^\circ\text{C}$ , битумы — экстракцией спиртобензольной смесью (1:2), лигнин — сернокислотным методом по Комарову, целлюлозу — по Кюршнеру, гуминовые кислоты — экстракцией щелочным раствором пирофосфата натрия; гемицеллюлозы — после гидролиза 2%-ным водным раствором HCl методом бумажной хроматографии. Исходный торф содержит (%): 9.7 золы, 16.63 битумов, 32.89 гуминовых кислот, 21.5 лигнина, 9.38 целлюлозы и 9.92 гемицеллюлоз. Гидроксильные группы определяли методом ацетилирования ацетангидридом с пиридином по Верлею. Содержание общих ОН-групп в исходном торфе составляет 13.6%.

Процесс карбоксиметилирования торфа осуществляли следующим образом. Навеску воздушно-сухого

низинного торфа массой 10.0 г (фракция 0.25–0.5 мм) смешивали с твердыми NaOH и ClCH<sub>2</sub>COONa при мольном соотношении OH:NaOH:ClCH<sub>2</sub>COONa, равном 1:(0.5–2.5):(0.5–2.5), в реакторе мельницы VML-2 с термостатированием мельницы и подвергали интенсивному механическому измельчению в течение 10–60 мин без добавления воды при температуре карбоксиметилирования — 25°C. По окончании реакции полученный продукт промывали этанолом, подкисленным уксусной кислотой, затем этанолом до нейтральной реакции фильтрата и далее этанолом до отрицательной реакции фильтрата на хлорид-ионы с нитратом серебра и сушили в сушильном шкафу до постоянной массы. Карбоксиметилированные производные торфа анализировали на содержание карбоксиметильных групп, растворимость в 2%-ном водно-щелочном растворе.

Увеличение продолжительности механохимического карбоксиметилирования торфа от 10 до 50 мин приводит к закономерному увеличению содержания карбоксиметильных групп и растворимости полученных карбоксиметилированных производных торфа (табл. 1). Продукт карбоксиметилирования с максимальной растворимостью в водно-щелочном растворе 76% и содержанием карбоксиметильных групп 21.4% получен после механохимической обработки торфа монохлорацетатом натрия в присутствии щелочи в течение 50 мин. Дальнейшее увеличение продолжительности механохимического синтеза до 60 мин не приводит к существенному увеличению степени карбоксиметилирования и растворимости полученного продукта в водно-щелочном растворе.

Исследовано влияние мольного соотношения реагентов OH:NaOH:ClCH<sub>2</sub>COONa на свойства продуктов карбоксиметилирования торфа (табл. 2). Содержание карбоксиметильных групп при увеличении количества щелочи от 0.5 до 2.5 моль на 1 моль OH-групп торфа увеличивается от 24.6 до 25.1%.

Растворимость при увеличении количества гидроксида натрия носит экстремальный характер вследствие протекания двух параллельных процессов карбоксиметилирования и механохимической деструкции органического вещества торфа в присутствии щелочи, также уменьшение растворимости при повышенном количестве щелочи в реакционной смеси начиная с мольного соотношения 1:2:1 может быть обусловлено значительным вкладом побочной реакции деструкции монохлорацетата натрия (табл. 2). При увеличении количества монохлорацетата натрия от 1 до 2.5 моль на 1 моль OH-групп торфа происходит закономерное увеличение содержания связанных карбоксиметильных групп в полученных продуктах и их растворимости в водном растворе щелочи (табл. 2).

Следовательно, изменяя условия механохимического карбоксиметилирования торфа в присутствии гидроксида натрия, можно синтезировать продукты с заданными свойствами, т. е. осуществлять направленный синтез его карбоксиметильных эфиров.

Изучены ИК-спектры исходного торфа и продукта его карбоксиметилирования при мольном соотношении реагентов 1:1:1. Установлено, что ИК-спектры продуктов О-алкилирования отличаются от ИК-спектра исходного торфа во всем интервале исследу-

Таблица 1

Влияние продолжительности механохимического карбоксиметилирования торфа в присутствии гидроксида натрия на свойства полученных продуктов  
 Масса торфа 10.0 г, мольное соотношение OH:NaOH:ClCH<sub>2</sub>COONa = 1:1:1,  
 температура карбоксиметилирования 25°C

| Образец       | t, мин | Содержание карбоксиметильных групп, % | Растворимость в 2%-ном водном растворе NaOH, % |
|---------------|--------|---------------------------------------|--|
| Исходный торф | —      | 0                                     | 5  |
| 1             | 10     | 17.9                                  | 42   |
| 2             | 20     | 20.5                                  | 69   |
| 3             | 30     | 20.7                                  | 71   |
| 4             | 40     | 21.1                                  | 71   |
| 5             | 50     | 21.4                                  | 76   |
| 6             | 60     | 21.6                                  | 78   |

Таблица 2

Влияние мольного соотношения  $\text{OH}:\text{NaOH}:\text{ClCH}_2\text{COONa}$  в процессе механохимического карбоксиметилирования торфа на свойства его карбоксиметилированных производных  
 Масса торфа 10.0 г, продолжительность карбоксиметилирования 30 мин,  
 температура карбоксиметилирования 25°C

| Образец       | Мольное соотношение $\text{OH}:\text{NaOH}:\text{ClCH}_2\text{COONa}$ | Содержание карбоксиметильных групп, % | Растворимость в 2%-ном водном растворе NaOH, % |
|---------------|---|---------------------------------------|--|
| Исходный торф | —   | 0                                     | 5  |
| 7             | 1:0.5:1   | 24.6                                  | 34   |
| 8             | 1:1:1   | 24.7                                  | 66   |
| 9             | 1:1.5:1   | 25.0                                  | 78   |
| 10            | 1:2:1   | 25.0                                  | 28   |
| 11            | 1:2.5:1   | 25.1                                  | 27   |
| 12            | 1:1:0.5   | 21.7                                  | 55   |
| 13            | 1:1:1.5   | 25.2                                  | 71   |
| 14            | 1:1:2   | 25.3                                  | 76   |
| 15            | 1:1:2.5   | 25.4                                  | 84   |

емых частот 4000–600  $\text{cm}^{-1}$ . В ИК-спектре продукта сохраняется полоса поглощения в области 3400  $\text{cm}^{-1}$ , ответственная за колебания OH-групп с ослабленными водородными связями, что свидетельствует об их неполном замещении.

Продукт карбоксиметилирования содержит в своем составе  $-\text{CH}_2\text{COOH}$ -группу, связанную простой эфирной связью. Валентным колебаниям карбоксила карбоксиметильной группы в ИК-спектре соответствуют полосы поглощения при 1732  $\text{cm}^{-1}$ . Полоса в области около 680  $\text{cm}^{-1}$  относится к деформационным колебаниям связи  $\text{CH}_2$ -групп в карбоксиметильной группе.

Таким образом, ИК-спектральные данные подтверждают протекание реакции О-алкилирования с частичным замещением OH-групп торфа с введением в его состав карбоксиметильных групп.

### Выводы

Разработан способ карбоксиметилирования торфа под действием монохлорацетата натрия в присутствии NaOH механохимическим методом. Изучено влияние условий карбоксиметилирования торфа на содержание связанных карбоксиметильных групп и растворимость полученных продуктов в водно-щелочных растворах. Найдены оптимальные условия

карбоксиметилирования торфа: продолжительность механохимического карбоксиметилирования 30 мин при температуре 25°C, мольное соотношение  $\text{OH}:\text{NaOH}:\text{ClCH}_2\text{COONa} = 1:1:2.5$ .

Полученные продукты карбоксиметилирования торфа растворимы до 84% в водно-щелочных растворах, содержат до 25.4% связанных карбоксиметильных групп, гуминовые кислоты и могут быть рекомендованы для испытаний в качестве поверхностно-активных веществ. ИК-спектроскопические исследования продуктов карбоксиметилирования торфа подтверждают данные химического анализа и свидетельствуют о введении в состав торфа карбоксиметильных групп.

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства ХМАО-Югры (проект № 18-43-860001\_p\_a).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

*Ефанов Максим Викторович*, к.х.н., доцент,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7022-2536>

*Ананьина Ирина Викторовна*, к.х.н., доцент,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4855-1138>

*Коньшин Вадим Владимирович*, д.х.н., доцент,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9335-1824>

*Сартаков Михаил Петрович*, д.б.н., доцент,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6386-0006>

### Список литературы

- [1] *Наумова Г. В.* Торф в биотехнологии. Минск: Наука и техника, 1987. 158 с.
  - [2] *Базарнова Н. Г., Катраков И. Б., Маркин В. И.* // Рос. хим. журн. 2004. Т. 68. № 3. С. 108–112.
  - [3] Пат. РФ 2446201 (опубл. 2012). Способ карбоксиметилирования торфа.
  - [4] *Ефанов М. В., Попова А. А.* // Химия твердого топлива. 2011. № 4. С. 60–65.
  - [5] Пат. РФ 2656461 (опубл. 2018). Способ карбоксиметилирования торфа.
  - [6] *Бамбалов Н. Н.* // Почвоведение. 1994. № 8. С. 41–45.
-