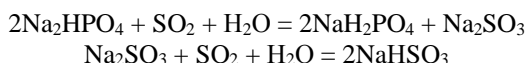
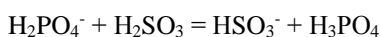


ангидрида солями ортофосфорной кислоты можно записать реакциями:



При выборе состава поглотительного раствора, что необходимо при создании замкнутого технического цикла очистки бедных газов от  $\text{SO}_2$ , вначале изучали абсорбционную способность растворов чистых солей моно- и динатрийфосфата. Емкость моносодового раствора определили при двух концентрациях этой соли в водном растворе: 40 и 310 г/л. Она соответственно составляла 12,7 и 21,5 г/л  $\text{SO}_2$ , то есть была очень невелика и, кроме того, слабо зависела от концентрации соли в растворе. Однако она примерно в 6-7 раз превышала поглотительную способность воды [3]. Это обстоятельство, как кажется, свидетельствует о протекании химической реакции между моносодом и сернистым ангидридом по реакции:



О возможности протекания этой реакции свидетельствуют значения первых констант диссоциации фосфорной кислоты ( $K_{25}=0,752 \cdot 10^{-2}$ ) и сернистой кислоты ( $K_{25}=1,3 \cdot 10^{-2}$ ). Емкость чистых растворов динатрийфосфата, напротив, оказалась

очень чувствительной к изменению концентрации соли. Добавление моносодового раствора значительно влияет на поглотительную способность растворов. При относительно низких концентрациях  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  добавление моносодовой соли увеличивает растворимость сернистого ангидрида. Введение моносодового раствора почти не оказывает влияния на поглотительную способность растворов, если концентрация динатрийфосфата в них превышает 120 г/л.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что введение в раствор динатрийфосфата моносодовой соли увеличивает растворимость сернистого ангидрида.

#### Литература

1. Гладкий А.В. Абсорбционные методы очистки газов от двуокиси серы. Обзорная информация. Промышленная и санитарная очистка газов. Серия хим. – 14. М. 1988, с. 67.
2. Розенкоп З.П. Извлечение двуокиси серы из газов, М. Госхимиздат, 1972, с. 191.
3. Кузнецов Д.А. Изучение равновесной упругости  $\text{SO}_2$  над водой и водными растворами серной кислоты, Ж.Х.П. 18, № 22, 1991.
4. Коуль А.П., Ризенфельд Очистка газа, Изд. «Недра», М. 1968.

---

### МОЖНО ЛИ ПОЛУЧИТЬ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ БУМАЖНОЙ МАКУЛАТУРЫ?

---

Михаилиди Александра Михайловна<sup>1</sup>,  
Маркин Вадим Иванович,<sup>2</sup>  
Котельникова Нина Ефимовна<sup>3</sup>

<sup>1</sup>доцент, к.х.н.,

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,  
Санкт-Петербург;

<sup>2</sup>доцент, к.х.н.,

Алтайский государственный университет,  
Барнаул;

<sup>3</sup>доцент, д.х.н., вед.н.с.,

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,  
Санкт-Петербург

[DOI: 10.31618/ESU.2413-9335.2019.2.60.52-58](https://doi.org/10.31618/ESU.2413-9335.2019.2.60.52-58)

#### АННОТАЦИЯ.

Получены образцы порошковых целлюлоз (ПЦ) высокой степени химической «чистоты» из макулатурной массы (ММ) газетной бумаги и картона. Переработку макулатуры осуществляли путем предварительной термообработки щелочным раствором, отбели и кислотного гидролиза в азотной кислоте. Структура полученных после гидролиза ПЦ соответствовала структуре целлюлозы I. Показана возможность использования ПЦ в качестве эффективных адсорбентов.

#### ABSTRACT.

Powder celluloses of a high-grade purity were isolated from two sorts of wastes, newsprint paper and cardboard, through recycling included a thermal defibration, an alkali treatment and bleaching followed by an acid hydrolysis. The powder celluloses had the structure of cellulose I and could be used as adsorbents.

**Ключевые слова:** макулатура, газетная бумага, картон, кислотный гидролиз, целлюлозные волокна

**Keywords:** paper wastes, newsprint paper, cardboard, acis hydrolysis, powder cellulose

Высококачественные материалы на основе целлюлозных волокон широко востребованы в различных отраслях промышленности и медицине. Источником этих волокон является возобновляемое

природное сырье (древесина, хлопок и другие растительные ресурсы). Однако их производство сопряжено с использованием дорогостоящего оборудования, затратами водных ресурсов и приводит к

загрязнению окружающей среды. Выделение порошковых целлюлоз из целлюлозных волокон осуществляется путем механической дезинтеграции волокон с последующим кислотным гидролизом [6]. В последние годы для получения ПЦ [2] развивается новое направление с использованием альтернативных источников, включая отходы сельского хозяйства и бумажного производства.

Переработка отходов бумаги и картона в материалы, представляющие практический интерес, является важной проблемой в современном обществе. Объем бумажных отходов во всем мире даже после введения электронного документооборота и появления электронных книг продолжает увеличиваться. В России постепенно восстанавливается система сбора макулатуры для переработки, что позволяет увеличить ассортимент бумажной продукции. Кроме переработки макулатуры в бумажную продукцию, проводятся исследования получения конкурентных волокнистых продуктов [8]. Так, в работе [1] описано использование отходов бумажного шлама для получения нанофибриллярной целлюлозы (НЦ). Однако, использование макулатуры для получения ПЦ и НЦ требует многоступенчатой обработки макулатурной массы, что является трудоемким, энергетически и экономически затратным, а выходы продуктов в большинстве случаев невысоки. Поэтому поиск альтернативных простых и экономически эффективных путей переработки отходов бумажного производства с получением продуктов, которые можно использовать как функциональные материалы, является актуальной задачей.

Конкретной целью данного исследования является получение волокнистых порошковых целлюлоз из макулатурной массы отходов газетной бумаги и картона, их характеристика, а также изучение их сорбционных свойств с целью функционализации.

## I. ЩЕЛОЧНАЯ ОБРАБОТКА

1. Измельчение образца

2. Разволокнение  
при температуре 90-100°C

3. Щелочная обработка  
0.03-1.00 М NaOH, 2 ч при 90-100°C

4. Отбеливание  
0.8-2.6 М H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 20 мин при 25°C

## Экспериментальная часть

Для получения ПЦ использовали ММ газетной бумаги (Б) и многоцветно окрашенного упаковочного картона (К) двух марок: МС-8В/2 и МС-13В (классификация ГОСТ 10700-97).

Первым этапом переработки макулатуры являлась предварительная обработка исходных образцов, вторым – кислотный гидролиз предобработанных образцов. Исследование предусматривало анализ продуктов, выделяемых на каждой стадии, в том числе, их физико-химических свойств. В общем виде план исследования представлен на рис. 1.

Разволокнение измельченных до размеров ~7x7 мм (Б) и ~2x2 мм (К) образцов после выдерживания в дистиллированной воде (1 сут.) проводили при температуре 90-100°C. Полученную волокнистую суспензию мацерировали водным раствором NaOH (концентрация от 0.03 до 1.00 М) в течение 2 ч при t = 90-100°C при постоянном перемешивании, после чего промывали водой до нейтральной pH. Отбеливание проводили троекратно при обработке водным раствором H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (концентрация от 0.8 до 2.6 М) в течение 20 мин при t = 25°C и промывали водой для удаления H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Из полученной массы на сетке отливали бумажные листы, которые сушили при комнатной температуре [9].

Кислотный гидролиз проводили в течение 2 ч в 1.5 и 3.0 М растворах HNO<sub>3</sub> при гидромодуле 1:30 и температуре 90-100 °C. Затем суспензию образцов отфильтровывали и последовательно промывали на фильтре Шотта до нейтрального pH водой и этиловым спиртом, после чего сушили на воздухе.

В исходных и обработанных образцах определяли содержание лигнина (по методу Комарова), целлюлозы (по методу Кюршнера), зольность и степень полимеризации (по вязкости в кадоксене) [13].

## II. КИСЛОТНЫЙ ГИДРОЛИЗ

5. Кислотный гидролиз  
1.5 и 3.0 М HNO<sub>3</sub>, 2 ч при 90-100°C

6. Фильтрация

7. Отмывка  
вода + этанол

8. Сушка  
на воздухе

Рисунок 1. Схематический процесс выделения порошковых целлюлоз из ММ

Визуальный анализ образцов проводили при увеличении 80x с помощью стереоскопического микроскопа МСП-1 (АО «ЛОМО», Россия). Исследовали не менее 50 волокон каждого вида.

Возможность использования порошковых образцов исследовали по их сорбционной способности по отношению к красителю метиленовому голубому (МГ) [5]. Для определения концентрации МГ в растворе строили калибровочный график зависимости оптической плотности от концентрации

МГ. Максимальную адсорбционную способность  $A_{\max}$ , мг·г<sup>-1</sup> вычисляли как разницу концентрации МГ до адсорбции и после достижения равновесия по уравнению [4]:

$$A_{\max} = (c_0 - c_{\text{eq}}) \cdot V / m_s$$

где  $c_0$  и  $c_{\text{eq}}$  – концентрации растворов МГ, исходного и после достижения равновесия соответственно, мг·л<sup>-1</sup>,  $V$  – объем раствора МГ, использованного для адсорбции, л,  $m_s$  – масса образца, г.

Кажущиеся константы скорости ( $K_c$ ) адсорбции были рассчитаны по уравнению реакции псевдопервого порядка, исходя из значений сорбционной способности.

Удельную поверхность образцов ( $S$ , м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>) вычисляли по уравнению [4]:

$$S = \frac{x_m}{M} A_m \cdot N \cdot 10^{-20}$$

$x_m$  – емкость мономолекулярного слоя в граммах адсорбированного вещества (красителя МГ), приходящихся на грамм сорбента, г·г<sup>-1</sup>;  $M$  – молекулярная масса МГ, 373.9 г·моль<sup>-1</sup>;  $A_m$  – средняя площадь, занимаемая молекулой сорбента в мономолекулярном слое, для МГ она составляет 197.2 Å<sup>2</sup>

[3];  $N$  – число Авогадро, 6.02·10<sup>23</sup> моль<sup>-1</sup>; 10<sup>-20</sup> – коэффициент пересчета.

Кристаллическую структуру порошковых образцов определяли с помощью широкоугольного рентгеновского рассеяния (ШРР) на дифрактометре с применением монохроматизированного  $\text{CuK}\alpha$  излучения ( $\lambda=1.541$  Å).

Элементный состав образцов анализировали с помощью энергодисперсионного микрорентгено-спектрального анализа (ЭДСА). Использовали систему INCA Energy с детектором X-Max 80 (JEOL, Germany), интегрированным в сканирующий электронный микроскоп SUPRA 55VP (ZEISS, Germany).

Применяли реактивы классификации ч или чда: натрия гидроксид NaOH, перекись водорода H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и азотная кислота HNO<sub>3</sub>, концентрация 56% (ЗАО ЛенРеактив, Россия и ОАО Реактив, Россия соответственно).

### Обсуждение результатов

*Предварительная обработка ММ бумаги и картона и гидролиз предобработанных образцов*

В результате предварительных обработок ММ бумаги и картона были получены образцы полупродуктов (ПП), которые имели цвет от белого до светло-желтого с вкраплениями печатной краски. Выход образцов после каждой стадии предварительной обработки представлен в таблице 1.

Таблица 1. Выход продуктов на стадиях предварительной обработки ММ и гидролиза

Образец ММ	Выход продуктов, масс. %					
	Разволокнение		Мацерация NaOH (1.0 М)	Отбеливание H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (2.6 М)	После гидролиза HNO <sub>3</sub> (1.5 М)	
	T=25°C	T=90°C			1*	2*
Бумага	99.4	98.6	86.1	86.8	62.9	46.7
Картон	99.0	97.8	92.0	83.5	64.3	48.9

\*выход при гидролизе предобработанных образцов (1) и рассчитанный от исходной навески ММ (2)

В результате каждой стадии предварительной обработки выход продуктов уменьшался. После проведения всех стадий предобработки уменьшение массы исходных образцов ММ бумаги и картона составляло 13.2 масс. % и 16.5 масс. % соответственно.

При кислотном гидролизе предобработанных образцов в растворах 1.5 М и 3.0 М HNO<sub>3</sub> было показано, что эффективность гидролиза существенно выше при использовании 3.0 М раствора. Гидролиз приводил к получению порошковых образцов, цвет которых (от светло-желтого до светло-зеленого) зависел от вида ММ и

времени гидролиза. Выход порошковых образцов после гидролиза ММ бумаги и картона составлял 46.7 масс.% и 48.9 масс. % соответственно.

В таблице 2 представлены свойства исходных образцов ММ. Отметим большую разницу в зольности между бумагой и картоном (более, чем в 10 раз). Поскольку зольность характеризует количество минеральных веществ в образце и косвенно – количество наполнителя, это свидетельствует о высоком содержании в картоне минеральных добавок и красителей. Полученные результаты хорошо согласуются с данными элементного анализа (Таблица 5).

Таблица 2. Свойства ММ газетной бумаги и картона, ПП и ПЦ

Таблица 21 Основные показатели суммарной картонной массы, ММ и ПЦ					
ММ	Основные показатели, содержание, %				ПЦ
	Исходный образец		ПП		СП
	Зольность	Лигнин	Лигнин	Целлюлоза	
Бумага	0,62	3,2	2,9	71,6	240
Картон	10,51	3,1	3,0	77.6	250

Исходные образцы ММ бумаги и картона содержали небольшое количество лигнина (3.2 и 3.1 масс. % соответственно). После обработки ММ щелочью и отбелки  $H_2O_2$  оно изменилось незначительно (табл. 2), что, по-видимому, связано с недостаточной эффективностью предварительных обработок. Тем не менее, содержание целлюлозы в ПП было высоким и составляло 71,6 и 77,6 масс.% соответственно.

При кислотном гидролизе ПП в растворе азотной кислоты, сопровождаемом окислительной деструкцией целлюлозных цепей, происходила деполимеризация, в результате чего значения СП полученных порошковых образцов составляли 240 и 250. Высокое содержание целлюлозы, порошкообразная морфология и низкая СП свидетельствовали о том, что в результате предварительных обработок

и гидролиза получены порошковые целлюлозы, содержащие небольшие количества лигнина.

*Анализ исходных, предварительно обработанных и порошковых образцов с помощью стереоскопической микроскопии*

Предобработка бумажной массы приводила к разрыхлению поверхности структуры волокон, к появлению разветвлений, состоящих из более мелких и тонких волокон. Поверхность ММ картона менее разрыхленная, поскольку плотность картона существенно выше, чем бумажной массы.

На рис. 2 представлены гистограммы распределения поперечных размеров (ширины) волокон ММ бумаги и картона после щелочной обработки и после гидролиза, в таблице 3 – поперечные размеры волокон и их количество.

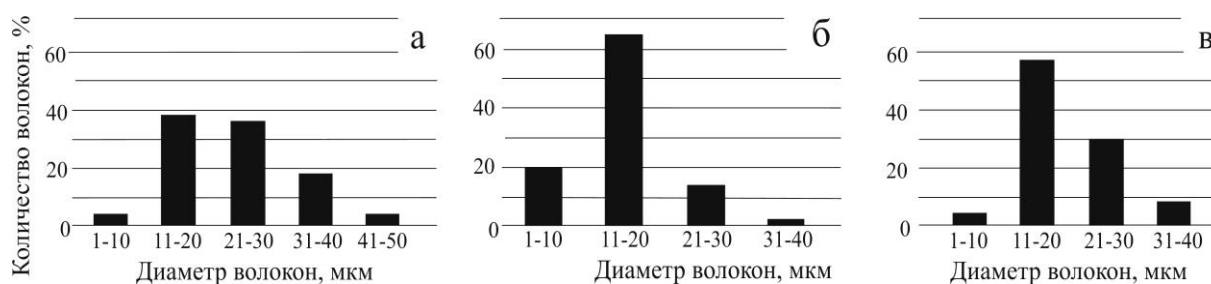


Рисунок 2. Гистограммы распределения поперечных размеров волокон ММ бумаги (а) и картона (б) после щелочной обработки и волокон ММ бумаги после гидролиза (в).

Таблица 3. Поперечные размеры волокон ММ бумаги и картона и их количество после щелочной обработки (1) и гидролиза (2)

Ширина волокон, мкм	Количество волокон ММ, %			
	бумаги		картона	
	1	2	1	2
1-10	4	5	20	16
11-20	38	58	64	68
21-30	36	30	14	15
31-40	18	8	2	1

Результаты анализа количества и размеров волокон показали:

1. распределение поперечных размеров волокон ММ бумаги после щелочной обработки было более широким, чем волокон ММ картона;

2. разрыхление волокон ММ бумаги происходило в большей степени, чем волокон картона; распределение волокон после гидролиза ММ бумаги было более равномерным, чем после предобработки, а размеры 88 % волокон находились в диапазоне от 11 до 30 мкм;

3. поперечные размеры 80 % волокон после гидролиза предобработанной ММ картона находились в диапазоне от 1 до 20 мкм и 16% волокон – в диапазоне 21-40 мкм, как после гидролиза, так и после щелочной обработки.

*Характеристика структуры образцов после гидролиза (ШРР)*

На рис. 3 представлены кривые интенсивности рентгеновского рассеяния (КИРР) порошковых образцов из ММ бумаги (а) и картона (б).

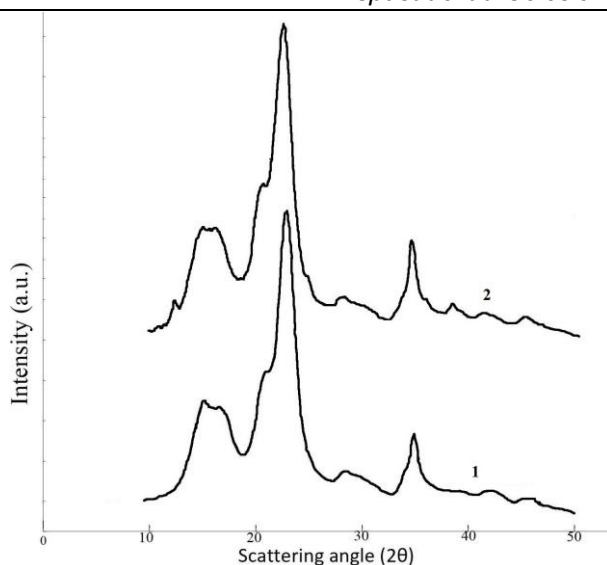


Рисунок 3. Кривые интенсивности рентгеновского рассеяния порошковых образцов из ММ бумаги (1) и картона (2)

КИРР образцов, полученных в результате гидролиза, содержали интенсивные рефлексы в области  $2\theta$   $15^\circ$  и  $17^\circ$  (протяженности кристаллитов по направлениям  $[1-10]$  и  $[110]$ ),  $22^\circ 30'$  (по направлению  $[200]$ ), и  $34^\circ$  (по направлению  $[004]$ ), характерные для целлюлозы модификации I. Дифрактограммы свидетельствуют о том, что получены образцы целлюлозы, надмолекулярная структура которых соответствовала структуре целлюлозы I. Отсутствие рефлексов, не характерных для целлюлозной структуры, подтвердило, что порошковые целлюлозы не содержали примесей кристаллического характера.

*Сорбционные свойства полупродуктов и порошковых целлюлоз*

На рис. 4 представлены кинетические зависимости количества сорбированного МГ ( $A$ ,  $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$ ) ПП и порошковыми образцами. Для ПП из бумаги

для достижения равновесия требовалось не менее 24 час. Для ПЦ сорбционное равновесие достигалось в течение 10 мин и 15 мин (для ММ бумаги и картона соответственно) (табл. 4), т.е. со скоростью выше в 100 раз, чем для ПП.  $A_{\text{max}}$  для ПП из бумаги составляла  $7.00 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ , для ПЦ из ММ картона и бумаги –  $6.67 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$  и  $8.75 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$  соответственно. Величины сорбционной способности являлись достаточно высокими по сравнению с величинами для отходов некоторых сельскохозяйственных растений – стеблей ржи, овса, пшеницы ( $3.5$ ,  $4.5$ ,  $4.2 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ ) [10], а также выделенных из древесины пальмы *Howea*, кустарника *Dracaena Sanderiana*, кактуса *Cereus Peruvians* ( $3.5$ ,  $4.6$ ,  $6.4 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ ) [12] и хлопка ( $1.1 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ ). Однако, они существенно ниже, чем для микрокристаллической целлюлозы ( $12.7 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ ) [11] и кожуры банана, лимона, апельсина ( $17.2$ ,  $15.8$ ,  $95.0 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ ) [7].

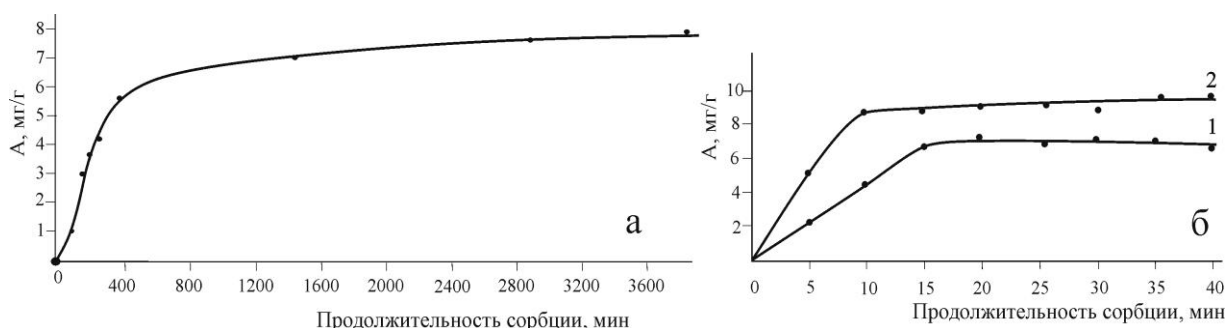


Рисунок 4. Кинетические зависимости сорбции МГ;

а – ПП из газетной бумаги, б – порошковые целлюлозы из ММ картона (1) и бумаги (2)

Таблица 4. Сорбционные свойства образцов

Образец	Время до равновесия, мин	$A_{\text{max}}$ , $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$	$K_c$ , $\text{мин}^{-1}$	$S$ , $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$
Порошковая целлюлоза				
ПЦ из ММ картона	15	6.67	0.563	21.18
ПЦ из ММ бумаги	10	8.75	0.716	27.78
ПП из ММ бумаги	1440	7.00	---	22.23

Полулогарифмические анаморфозы сорбции характерны для двустадийного процесса: первая стадия проходила с высокой скоростью, на второй стадии процесс резко замедлялся. Кажущиеся константы скорости первой стадии сорбции составляли  $K_c = 0.563 \text{ мин}^{-1}$  и  $0.716 \text{ мин}^{-1}$  для ПЦ из ММ картона и бумаги соответственно (табл. 3).

Величины удельной поверхности порошковых целлюлоз из ММ картона и бумаги ( $21.18 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  и  $27.78 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ) свидетельствовали о том, что порошковая целлюлоза из ММ бумаги обладала более высокой сорбционной способностью. Удельная поверхность ПП из бумаги сравнима с ПЦ и составляла  $22,23 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ .

Таким образом, сорбционная способность всех исследованных образцов достаточно высока по сравнению с другими растительными сорбентами.

#### Элементный состав образцов

Элементный состав ММ газетной бумаги и картона, полупродуктов и порошковых целлюлоз анализировали с помощью метода ЭДСА. Полученные значения содержания элементов являлись

усредненными, поскольку анализ был произведен в различных точках образцов (табл. 5).

В составе исходных образцов кроме С и О присутствовали, в основном, неорганические элементы: кремний, калий, натрий, кальций, хлор, сера, медь. Указанные элементы входят в состав красителей и вспомогательных материалов, используемых при изготовлении и печати газет и картона. Их содержание в ММ исходного многоцветного картона было существенно выше, чем в ММ исходной черно-белой газеты. Особенно велико содержание Na, Ca, Al и Cu, а также присутствовали N и F, отсутствующие в ММ бумаги. В полупродуктах содержание углерода увеличивалось по сравнению с исходными образцами, а содержание неорганических компонентов уменьшалось. ПЦ обоих образцов содержали преимущественно С и О, незначительные примеси Al и Si найдены в ПЦ ММ картона. Указанные результаты свидетельствовали о том, что в результате предварительной обработки и гидролиза отходов ММ получены порошковые целлюлозы высокой степени очистки.

Таблица 5. Элементный состав ММ бумаги и картона, полупродуктов и порошковых целлюлоз, вес. %

Образец	С	О	N	F	Na	Ca	Al	Si	Cu
<b>ММ бумаги</b>									
Исходный	66.67	27.73	-	-	0.03	4.65	0.01	0.05	0.28
ПП	69.52	24.75	-	-	0	0.65	0.04	0.01	0
ПЦ	75.25	24.69	-	-	0.02	0.03	0	0	0
<b>ММ картона</b>									
Исходный	53.85	14.36	1.50	1.98	2.36	4.02	2.89	0.71	8.68
ПЦ	71.06	26.36	0	0	0.02	0.08	0.38	0.49	0

#### Выводы

1. Предварительная обработка ММ приводила к разволокнению и уменьшению поперечных размеров исходных волокон.
2. Порошковые образцы, выделенные из ММ бумаги и картона при кислотном гидролизе предобработанных образцов с выходами 46.7 масс. % и 48.9 масс. %, имели рентгенографическую структуру целлюлозы I.
3. Сорбционная способность порошковых целлюлоз по отношению к метиленовому голубому составляла  $8.75 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$  и  $6.67 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$  из ММ бумаги и картона.
4. Порошковые целлюлозы имели высокую степень химической «чистоты», что подтверждено методом ЭДСА.

Полученные результаты показали, что разработан простой и эффективный метод переработки макулатурной массы бумаги и картона, в результате использования которого получены с высоким выходом новые целлюлозные порошковые материалы. Порошковые целлюлозы могут быть использованы как функциональные образцы в качестве адсорбентов.

#### Благодарность

Авторы выражают благодарность В. Белькович (СПбУПТиД, Санкт-Петербург), Sh. Karim Saurov (Университет Хельсинки, Финляндия) и

Н.Н. Сапрыкиной (ИВС РАН, Санкт-Петербург) за участие в экспериментальной работе.

#### Список литературы:

- [1] Chen N., Zhu J.Y., Tong Z. Fabrication of microfibrillated cellulose gel from waste pulp sludge via mild maceration combined with mechanical shearing // Cellulose. 2016. V.23. P.2573–2583.
- [2] Ejikeme P.M. Investigation of the physico-chemical properties of microcrystalline cellulose from agricultural wastes I: orange mesocarp // Cellulose. 2008. V.15. P. 141–147.
- [3] Graham D. Characterization of physical adsorption systems. III. The separate effects of pore size and surface acidity upon the adsorbent capacities of activated carbons // J. Phys. Chem. 1955. V.59. P.896–900.
- [4] Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption surface area and porosity. Academic Press, Inc., Ltd., London, 1967. P. 371.
- [5] Kaewprasit Ch., Hequet E., Abidi N., Gourlot J.P. Application of Methylene Blue Adsorption to Cotton Fiber Specific Surface Area Measurement: Part I. Methodology // J. Cotton Sci. 1998. V.2. P. 164–173.
- [6] Kotelnikova N.E. Effect of thermal and mechanochemical degradation on the structure and morphology of cellulose // Struktur und Reaktivitat der Cellulose: Thes. VII 0 Arbeitseminar. 1988. Reinhardsbunn, DDR. P. 91–110.



[7] Kucic D., Miljanic S., Rozic M. Sorption of methylene blue onto orange and lemon peel // The Holistic Approach to Environment. 2011. V.1. N.2. P.39–49.

[8] Lim Y.H., Leng Chew I.M., Choong Th.Sh.Y., Tan M.C., Tan K.W. Nanocrystalline cellulose isolated from oil palm empty fruit bunch and its potential in cadmium metal removal // MATEC Web of Conferences 59, 04002. 2016. ICFST 2016.

[9] Белькович В.В., Михайлиди А.М., Котельникова Н.Е., Власова Е.Н. Физико-химические и морфологические свойства волокон, выделенных из макулатурной массы бумаги и картона // Вестник СПГУПТД. Серия 1. Естественные и технические науки. 2017. N.1. С. 60–65.

[10] Броварова О.В. Получение и исследование свойств сорбционных материалов на основе растительных биополимеров: дис. ... канд. хим. наук. Сыктывкар, 2006. – 157 с.

[11] Калюта Е.В. Молекулярно-массовые характеристики эфиров целлюлозы, полученные при карбоксиметилировании и нитровании древесины: дис. ... канд. хим. наук. Красноярск, 2007. – 141 с.

[12] Михайлиди А.М., Котельникова Н.Е., Генъш К.В., Кушнир Е.Ю., Базарнова Н.Г. Состав и свойства древесины и целлюлозы тропических пород растений // Химия растительного сырья. 2013. N.1. С 15–28.

[13] Оболенская А.В., Ельницкая Э.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы.: Учебное пособие для вузов. – М.: Экология, 1991. – 320 с.

## О КОНФОРМАЦИОННОЙ ИЗОМЕРИИ ЦИКЛОТРИФОСФАТА НАТРИЯ

*Ниязбекова Актоты Болатовна*

*к.х.н., доцент кафедры химии и химической технологии*

*Шакиров Тимур Аскарлович*

*старший преподаватель кафедры химии и химической технологии*

*Западно-Казахстанский аграрно-технический университет им. Жангир хана*

*г.Уральск, Республика Казахстан*

[DOI: 10.31618/ESU.2413-9335.2019.2.60.58-62](https://doi.org/10.31618/ESU.2413-9335.2019.2.60.58-62)

### АННОТАЦИЯ.

Проведены квантово-химические расчеты термодинамических характеристик конформационных изомеров циклотрифосфата натрия. Рассчитаны константы равновесия, количественное соотношение форм в равновесных системах и энергия активации при конформационных переходах. По результатам расчетов построена энергетическая диаграмма. Расчетные данные находятся в полном согласии с известными закономерностями.

### ABSTRACT.

Quantum-chemical calculations of the thermodynamic characteristics of conformational isomers of sodium cyclotriphosphate are carried out. Equilibrium constants, the proportion of forms in equilibrium systems, and the activation energy during conformational transitions are calculated. According to the results of calculations, an energy diagram was constructed. Calculated data are in complete agreement with known laws.

**Ключевые слова:** циклофосфаты, квантово-химические расчёты, конформеры, устойчивость, структура.

**Keywords:** cyclophosphates, quantum chemical calculations, conformers, stability, structure.

Экспериментальное изучение циклических фосфатов имеет большое практическое значение так как области их применения с каждым днем расширяются. Расширение знаний о пространственной структуре подобных соединений позволит объяснить поведение модифицированных полифосфатных систем и причины их эффективности в качестве удобрений, ингибиторов коррозии и ионообменников. В настоящем исследовании предпринята попытка с применением методов компьютерной химии проанализировать устойчивость различных конформационных изомеров циклотрифосфата натрия, имеющего на сегодняшний день наиболее широкое практическое значение [1,2,3].

### Конформационная изомерия циклотрифосфата натрия

Каждый атом в молекуле всегда стремится, чтобы его валентные углы совпадали с углами между его связывающими орбиталями. Любое отклонение от «нормального» значения валентного угла сопровождается возникновением углового

напряжения. Несвязанные атомы или группы стремятся занять такие положения, чтобы были обеспечены наиболее благоприятные диполь-дипольные взаимодействия: положения, в которых минимальны диполь-дипольные отталкивания и максимальны диполь-дипольные притяжения. Для того чтобы вывести наиболее устойчивую конформацию молекулы, необходимо, рассмотреть все возможные комбинации валентных и торсионных углов, и даже длин связей и выяснить, какая из комбинаций приведет к меньшему содержанию энергии.

Поскольку молекулы циклических фосфатов имеют кольцевое строение, они представляют собой в свободном состоянии довольно стабильные структуры, сохраняющиеся в том виде, в каком образовались в процессе синтеза. Известно, например, что циклотрифосфат в кристаллическом состоянии находится в виде «кресла» [4], а в растворе может параллельно существовать и в форме «ванны»