

УДК 630*861

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ*

© *Е.В. Калюта^{1**}, В.И. Маркин², М.И. Мальцев¹, М.Ю. Чепрасова²*

¹*Алтайский государственный аграрный университет, пр. Красноармейский, 98, Барнаул, 656049, Россия, kalyuta75@mail.ru*

²*Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049, Россия, markin@chemwood.asu.ru*

Изучены физико-химические свойства (рН, электропроводность, относительная вязкость и поверхностное натяжение) растворов карбоксиметилированной древесины. Установлено, что растворы КМД имеют щелочную среду, невысокую вязкость и более слабые внутри- и межмолекулярные взаимодействия, чем растворы его структурного аналога (КМЦ). Методом ротационной вискозиметрии в диапазоне скоростей сдвига 10–000 с⁻¹ и при температуре от 20 до 50 °С оценено влияние механического воздействия на межмолекулярные взаимодействия и прочность структурных образований в растворах КМД. Показано, что устойчивое реологическое поведение изучаемого препарата наблюдается при концентрации 0.1% в интервале температур 20–40 °С. При данной концентрации препарат КМД проявляет поверхностно-активные свойства, сходные с промышленным препаратом Неон 99 и может использоваться в качестве адьюванта при пестицидной обработке растений.

Ключевые слова: карбоксиметилированная древесина сосны (КМД), вязкость, поверхностное натяжение, реологические коэффициенты, ротационная вискозиметрия, адьюванты.

Для цитирования: Калюта Е.В., Маркин В.И., Мальцев М.И., Чепрасова М.Ю. Изучение физико-химических свойств растворов карбоксиметилированной древесины сосны // Химия растительного сырья. 2024. №3. С. 119–128. DOI: 10.14258/jcprm.20240315458.

Введение

По данным ФГБУ «Россельхозцентр» (филиала по Алтайскому краю) посевы зерновых культур в регионе засорены на 70–75% в средней и сильной степени многолетними корнеотпрысковыми сорняками [1]. Такую проблему при минимизации обработки почвы и ресурсосбережения невозможно решить без применения средств защиты растений. Для борьбы с сорной растительностью в сельском хозяйстве широко применяются гербицидные препараты. В композицию с ними включают специально подобранные активные адьюванты (прилипатели) – это поверхностно-активные вещества, усиливающие действие пестицидов и других физиологически активных веществ, биопрепаратов, а также снижающие дозы их внесения. Они увеличивают биологическую эффективность обработки за счет улучшения проницаемости препарата через кутикулу, способствуют удержанию действующего вещества в листе, увеличивают сопротивляемость химических препаратов к смыванию и увеличивают площадь охвата листа этими веществами [2]. Многие адьюванты подобно поверхностно-активным веществам снижают поверхностное натяжение жидкости, позволяя ей распределяться более равномерно на листе сорного растения. Кроме того, важными свойствами для прилипателей являются также способность изменять вязкость рабочих растворов для опрыскивания, обеспечивая правильное формирование и оседание капель, прилипать к поверхности растений и сопротивляться смыванию дождем или росой.

В качестве адьювантов обычно используют пленкообразующие растительные гели, эмульгируемые резины, минеральные и растительные масла, воски, растворимые в воде полимеры.

В настоящее время адьюванты составляют 4–5% общего объема мирового рынка средств защиты растений и 0.1–0.3% российского рынка пестицидов [3]. Согласно анализу компании FMI, мировой рынок с/х

*Данная статья имеет электронный дополнительный материал (приложение), который доступен читателям на сайте журнала. DOI: 10.14258/jcprm.20240315458s

** Автор, с которым следует вести переписку.

адьювантов будет расти на 6% в год. Прогнозируется, что стоимость отрасли увеличится с 3 536 млн долларов США в 2023 г. до 6 518,4 млн долларов США к 2033 г. [4].

В результате применения пестицидов и подавления вредных организмов предотвращаются значительные потери продукции растениеводства, но при этом происходит интенсивное развитие устойчивости биологических организмов к различным химическим средствам защиты растений [5]. Причем проблема резистентности имеет всеобщий характер, независимо от используемых пестицидов [6]. Поэтому количество новых действующих веществ в средствах защиты растений как в целом по РФ, так и в частности по Алтайскому краю, с каждым годом возрастает [7]. В связи с этим актуальным направлением исследований является поиск новых вспомогательных веществ (адьювантов) и изучение физико-химических свойств. Эти вещества должны не только снижать поверхностное натяжение воды, но также и определенным образом взаимодействовать с молекулой действующего вещества пестицида, которые очень различны по химическому и физическому строению. Кроме того, для производства важна стабильность реологических свойств жидких растворов при хранении.

Перспективными препаратами, которые могут применяться в качестве прилипателей в составе баковых смесей при выращивании сельскохозяйственных растений, являются полимерные композиции на основе карбоксиметилированного растительного сырья, основным структурным компонентом которых является поверхностно-активное вещество карбоксиметилированная целлюлоза. Показано, что растворы карбоксиметилированных отходов (опилки древесины сосны, лузги подсолнечника, половы овса) обладают пленкообразующими свойствами. Они повышают водопрочность почвенных агрегатов, поэтому могут применяться в качестве структурообразователей почвы [8]. Препараты на основе карбоксиметилированного растительного сырья проявляют также росторегулирующие свойства по отношению к различным сельскохозяйственным растениям [9–11], поэтому могут оказывать комбинированное воздействие, повышая урожайность и качество продукции.

Цель настоящей работы – изучить физико-химические свойства растворов карбоксиметилированной древесины сосны и оценить возможность их использования в сельском хозяйстве в качестве адьюванта.

Экспериментальная часть

Объектом исследования в качестве нового адьюванта являлась карбоксиметилированная древесина сосны (*Pinus silvestris*) (препарат КМД), полученная в реакторе РВПЭ-0.2 (ООО «ЮВС», Обнинск) по методике [12] и имеющая следующий химический состав: содержание карбоксиметилированной целлюлозы – 32.4%, карбоксиметилированного лигнина – 16.5%, карбоксиметильных групп – 29.3% и растворимость в воде – 67.6%.

В качестве сравнения изучали широко распространенные в аграрном комплексе прилипатели эмульсионного типа Неон 99 (ООО «АЛСИКО-ХИМСЕРВИС», Москва) и Галоп (АО «Август», Москва), а также карбоксиметилцеллюлозу КМЦ марки КМЦ-М (ОАО «БХК», Бийск). Неон 99 содержит в качестве действующего вещества оксиэтилированный алкилфенол на основе тримеров пропилена с концентрацией 800 г/л. В состав Галопа входят сложные эфиры жирных кислот, анионный сложный эфир алкилполигликозида растительного происхождения, этоксилированные жирные спирты и хьюмектанты. Карбоксиметилцеллюлоза имела растворимость в воде 99.0%, содержание КМГ – 30.4%.

Поверхностное натяжение 0.001–1% растворов изучали методом счета капель с использованием стагмометра [13] при температуре 20 °С. В качестве жидкости сравнения использовали дистиллированную воду. Отсчитывали количество капель при медленном вытекании исследуемого раствора из капилляра с диаметром капилляра 0.56 мм. По полученным данным эксперимента строили график зависимости величины поверхностного натяжения σ на границе раствор ПАВ – воздух от концентрации c (%) (изотерма поверхностного натяжения).

Измерения относительной вязкости проводили при 20 °С с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0.73 мм. Измеряли время истечения (t , в сек) равных объемов растворителя (t_0) и раствора (t) через капилляр вискозиметра. Относительную вязкость $\eta_{\text{отн}}$ вычисляли по формуле $\eta_{\text{отн}} = t/t_0$ [14].

Исследование реологических свойств 0.001–1% растворов прилипателей проводили на ротационном вискозиметре НААКЕ VT550 [15]. Измерительная система – ротор – стакан NV. Измерения проводились в режиме CS/CR-стационарная кривая течения при скоростях сдвига в диапазоне 10–1000 с⁻¹. Проводили измерения и обработку результатов под управлением программного обеспечения RheoWin 4.0. Получали зависимости кажущейся вязкости η от градиента скорости $\dot{\gamma}$ (кривые вязкости) исследуемых растворов. Результаты математически обрабатывали для определения реологических коэффициентов. Считали, что кривые течения испытываемых растворов могут быть описаны степенным уравнением Оствальда [16]:

$$\tau = K \times \dot{\gamma}^n, \quad (1)$$

где τ – касательное напряжение сдвига, Па; K – коэффициент консистенции, Па \times с; γ – скорость сдвига, с $^{-1}$; n – индекс неньютоновского поведения или индекс течения, б/р.

Для получения подобного описания для каждой из кривых течения, представленных в графическом виде, в логарифмических координатах «скорость сдвига – напряжение», подбирали регрессионное уравнение вида (1) и определяли для него коэффициенты K и n .

Водородный показатель измеряли с помощью рН-метра Agilent Technologies 3200P, электропроводность – кондуктометром Agilent Technologies 3200C.

Обсуждение результатов

Для изучения физико-химических свойств растворимой в воде части КМД определяли следующие показатели: рН, электропроводность, относительную вязкость (табл. 1).

По химическому составу растворимая в воде часть препарата КМД состоит главным образом из полисахаридов гемицеллюлозной природы и карбоксиметилцеллюлозы, а также низкомолекулярных фрагментов карбоксиметилированного лигнина. К сожалению, точные достоверные данные по компонентному составу растворимой в воде части КМД в настоящее время неизвестны из-за отсутствия методик анализа подобных полимерных композиций.

С увеличением концентрации растворов препаратов КМЦ и КМД значения электропроводности и относительной вязкости возрастают. Однако характер изменения этих показателей для изучаемых препаратов значительно различается. При увеличении концентрации от 0.001 до 1.0% для КМД относительная вязкость раствора увеличивается на 4%, а для КМЦ – на 23.5%. Это говорит о том, что образец КМЦ, взятый для исследования, является полимером со степенью полимеризации выше, чем у структурных компонентов КМД, и в его растворе присутствуют сильные внутри- и межмолекулярные взаимодействия. Это подтверждают данные измерения удельной электропроводности растворов, значения которой во многом зависят от состояния макромолекул (размера и формы), их проницаемости и заряда, плотности ионогенных групп, ионных и неионных взаимодействий отдельных звеньев на внутри- и межмолекулярном уровнях, сольватации противоионов и полииона. Также следует учитывать, что КМЦ – это индивидуальный полимер, а КМД – это полимерная композиция, в состав которой входят высокомолекулярные соединения, имеющие различный химический состав, а следовательно, и свойства. Установлено, что снижение электропроводности при разбавлении раствора полимера полиэлектролита связано с притяжением ионов отдельными сегментами макромолекулы, вследствие чего снижается их подвижность [17]. В проведенном исследовании при уменьшении концентрации от 1.0 до 0.001% падение удельной электропроводности растворов различается в 1.5 раза: для КМД уменьшается на 1358 См \cdot м $^{-1}$, а для КМЦ – на 2054 См \cdot м $^{-1}$. Следовательно, в растворах КМЦ присутствуют более сильные внутри- и межмолекулярные взаимодействия, чем в растворах КМД.

Таблица 1. Физико-химические свойства растворов препаратов КМЦ, КМД, Галоп и Неон 99

Препарат	Концентрация, %	рН	Удельная электропроводность, См \cdot м $^{-1}$	Относительная вязкость
КМЦ	0,001	7,4	60	1,02
	0,01	7,7	526	1,06
	0,1	8,3	1533	1,10
	1	8,4	2114	1,26
КМД	0,001	7,5	65	1,02
	0,01	7,9	106	1,03
	0,1	8,1	435	1,04
	1	8,9	1423	1,06
Галоп	0,001	6,5	36,9	1,01
	0,01	6,4	51,8	1,02
	0,1	6,3	75,9	1,04
	1	6,2	503	1,06
Неон 99	0,001	7,1	30,1	1,01
	0,01	7,0	33,2	1,02
	0,1	6,8	34,4	1,04
	1	6,6	61,3	1,05

Для растворов КМД водородный показатель изменяется в интервале 7.5–8.9, что выше, чем у промышленных прилипателей. Как показывают исследования [18], рабочая концентрация растворов КМД 0.1–0.25% при расходе рабочей жидкости 50–300 л/га, поэтому вреда для листьев растений от применения препарата КМД не будет.

В таблице 1 для сравнения приводятся также физико-химические свойства промышленных адъювантов Галоп и Неон 99. С увеличением концентрации их растворов значения водородного показателя и относительной вязкости практически не изменяются. Характер изменения удельной электропроводности свидетельствует о том, что сильные внутри- и межмолекулярные взаимодействия появляются в растворе препарата Галоп только при концентрации от 1%.

Экспериментальные данные показывают, что изучаемый препарат сравним по физико-химическим свойствам с промышленными прилипателями при концентрации растворов 0.1%.

Нами проведено более детальное исследование вязкостных характеристик растворов прилипателей с помощью ротационного вискозиметра, так как исследование реологических свойств водных растворов является важным показателем, описывающим технологичность предлагаемого нового адъюванта.

Результаты проведенного исследования показали, что при течении их вязкость зависит от градиента скорости (рис. 1а, б). Обычно такие жидкости сильно неоднородны и состоят из крупных молекул, образующих сложные пространственные структуры.

Промышленные прилипатели Галоп и Неон 99 представляют собой многокомпонентные системы, кривые вязкости их растворов сходны с аналогичными кривыми растворов КМД (рис. 2а, б).

При низкой скорости сдвига (до 100 c^{-1}) кажущаяся вязкость η исследуемых растворов падает, достигая минимального значения, а затем плавно возрастает. Это связано с тем, что при низких скоростях вращения ротора влияние сдвиговой ориентации мало, и все молекулы в растворе совершают хаотическое броуновское движение. Когда скорость сдвига возрастает до такой степени, что вызванная ею ориентация молекул существенно превосходит дезориентирующее влияние броуновского движения (наступает «предел текучести»), вязкость жидкости резко падает. Для таких слабоструктурированных систем при дальнейшем повышении скорости сдвига вязкость незначительно возрастает и практически не меняется, асимптотически приближаясь к постоянной величине η_{∞} [15].

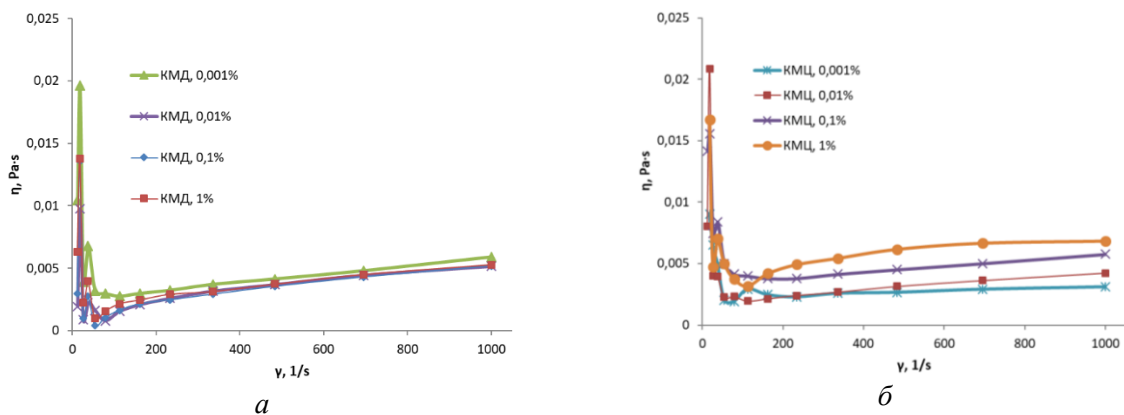


Рис. 1. Кривые вязкости растворов при 20 °С: а) КМД, б) КМЦ

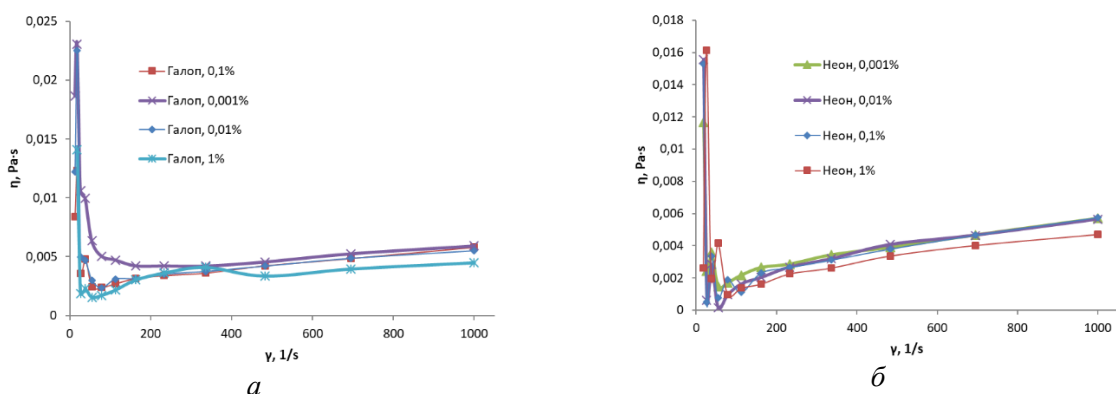


Рис. 2. Кривая вязкости растворов при 20 °С: а) препарата Галоп, б) препарата Неон 99

Следует отметить, что в нашем исследовании при скоростях сдвига выше 100 с^{-1} для растворов КМЦ с увеличением концентрации угол наклона кривых вязкости увеличивается, а для растворов КМД, Неон 99 и Галоп практически не изменяется. Полученные результаты связаны главным образом с изменениями в пространственных структурах растворенных веществ. Авторами [19] на примере крахмал и КМЦ показано, что различное реологическое поведение растворов не связано с изменениями молекулярной массы, а только с надмолекулярной структурой образуемых полисахаридами коллоидных систем. Механическое воздействие в условиях ротационной вискозиметрии приводит к изменению размеров структурных образований, формирующих пространственную сетку растворов полигликозидов. В растворах полисахаридов с высокой структурированностью ассоциаты макромолекул укрупняются, а в растворах, имеющих низкую структурированность и значительную степень дисперсности коллоидных частиц, разрушаются [20]. Таким образом, в условиях ротационной вискозиметрии параллельно происходят два взаимно противоположных процесса: разрушение существующей внутренней структуры и образование новой внутренней структуры раствора полимера, инициированное механическим воздействием [21]. Из экспериментальных данных следует, что для растворов КМЦ в области высоких скоростей сдвига с увеличением концентрации происходит процесс нового структурообразования, а для растворов других препаратов нет существенных изменений в пространственной структуре молекул.

Для описания влияния температуры на характер течения растворов препаратов КМД, Галоп и Неон 99 использовали зависимости касательных напряжений от скорости сдвига, построенные в двойных логарифмических координатах $\lg \eta = f(\lg \dot{\gamma})$. Из представленных экспериментальных данных следует, что механическое воздействие в условиях ротационной вискозиметрии в интервале $20\text{--}40 \text{ }^\circ\text{C}$ практически не влияет на реологическое поведение 0.1% растворов всех изученных препаратов (см. электронное приложение, рис. 1–3). Следует отметить, что именно при этой концентрации данные препараты рекомендуется применять в качестве фиксатора рабочего раствора (адьюванта) при пестицидной обработке растений.

Полученные зависимости использовали для расчета реологических коэффициентов K , n и квадрата коэффициента корреляции R^2 по уравнению (1). Данные представлены в таблицах 2–4.

Для растворов КМД при возрастании приложенной внешней механической нагрузки (сдвиг в зазоре системы «ротатор–цилиндр» вискозиметра) с увеличением концентрации и температуры наблюдается снижение коэффициента консистенции K . Его значения варьируют от 0.6 до 3.9. Это свидетельствует о том, что скорость разрушения структуры в целом превышает скорость нового структурообразования на всех вариантах опыта (табл. 2).

Как было отмечено выше, изучаемые растворы являются неньютоновскими жидкостями. Механически неньютоновское поведение можно представить как движение молекул различных размеров и формы относительно друг друга. Их взаимодействие будет определять, какое количество силы необходимо приложить для сдвига слоев. Степень выраженности неньютоновского поведения системы можно определить по индексу течения n . При $n < 1$ растворы являются псевдопластичными (разжижающиеся под действием напряжения сдвига) жидкостями, при $n > 1$ – дилатантными (сжижающиеся под действием напряжения сдвига) [22]. Для растворов КМД с увеличением концентрации и температуры в целом наблюдается снижение индекса течения, но значения этого реологического параметра относительно единицы разные. В диапазоне концентраций $0.01\text{--}0.1\%$ и в интервале температур $20\text{--}40 \text{ }^\circ\text{C}$ величины индекса течения принимают значения больше единицы и варьируются от 1.29 до 1.54, и, следовательно, в этих жидкостях скорость образования новой структуры опережает по величине скорость разрушения прежней структуры. При увеличении концентрации раствора до 1% и температуры до $50 \text{ }^\circ\text{C}$ величины индекса течения принимают значения меньше 1 и варьируются от 0.21 до 0.96, что свидетельствует о преобладании процессов разрушения межмолекулярных взаимодействий.

Таблица 2. Реологические коэффициенты растворов КМД

Т, °С	K			n			R ²		
	концентрация, %								
	0.01	0.1	1.0	0.01	0.1	1.0	0.01	0.1	1.0
20	3.860	3.878	2.149	1.542	1.478	0.948	0.997	0.997	0.981
30	3.720	3.693	1.511	1.342	1.464	0.727	0.988	0.999	0.953
40	3.250	3.260	0.636	1.294	1.301	0.386	0.999	0.996	0.901
50	2.333	1.630	0.627	0.962	0.566	0.213	0.968	0.974	0.961

Для растворов препарата Неон 99 при возрастании приложенной внешней механической нагрузки с увеличением концентрации значения K и n возрастают. Влияние температуры проявляется по-разному: для 0.01–0.1% растворов с увеличением концентрации значения K и n уменьшаются, а для 1% раствора увеличиваются (табл. 3). Для 0.01–0.1% растворов величины индекса течения принимают значения меньше единицы и варьируются от 0.07 до 0.89, следовательно, в этих жидкостях преобладают процессы разрушения межмолекулярной структуры. Для 1% раствора значения величины индекса течения принимают значения больше единицы и варьируются от 1.60 до 3.47. При данной концентрации в растворе образуются прочные ассоциаты молекул и с ростом температуры их межмолекулярное взаимодействие усиливается.

Для растворов препарата Галоп при возрастании сдвиговой деформации с увеличением концентрации значения K и n возрастают, как и для препарата Неон 99. При увеличении же температуры от 20 до 40 °С для всех растворов с увеличением концентрации значения K и n возрастают. Дальнейшее увеличение температуры до 50 °С приводит к снижению значений реологических констант (табл. 5). Величины индекса течения имеют значения больше единицы на всех вариантах опыта и варьируются от 1.01 до 7.00. Следовательно, молекулы в составе препарата Галоп имеют пространственную структуру, межмолекулярные взаимодействия в которой усиливаются при увеличении концентрации и температуры до 40 °С. При 50 °С преобладают процессы ее разрушения.

Для оценки возможности использования препарата КМД в сельском хозяйстве в качестве адьюванта нами определены значения поверхностного натяжения его растворов. В качестве сравнения использовали известный прилипатель КМЦ, а также промышленные прилипатели Галоп и Неон 99. Результаты эксперимента показали, что с увеличением концентрации для всех препаратов поверхностное натяжение падает, что характерно для ПАВов (рис. 3).

Изотерма поверхностного натяжения изучаемого препарата КМД сходна с промышленным препаратом Неон 99. Следовательно, раствор КМД является обладающий поверхностно-активными свойствами и его можно использовать в качестве фиксатора (адьюванта) рабочего раствора при пестицидной обработке растений.

Таблица 3. Реологические коэффициенты растворов Неон 99

Т, °С	K			n			R ²		
	концентрация, %								
	0.01	0.1	1.0	0.01	0.1	1.0	0.01	0.1	1.0
20	2.970	4.841	5.010	0.882	0.890	1.599	0.972	0.981	0.999
30	1.193	4.780	6.563	0.612	0.864	2.473	0.933	0.984	0.994
40	0.887	4.213	8.565	0.509	0.635	3.183	0.903	0.979	0.976
50	0.044	3.632	9.368	0.078	0.411	3.47	0.831	0.977	0.967

Таблица 4. Реологические коэффициенты растворов Галоп

Т, °С	K			n			R ²		
	концентрация, %								
	0,01	0,1	1,0	0,01	0,1	1,0	0,01	0,1	1,0
20	2,751	2,835	3,235	1,139	1,171	1,302	0,972	0,986	0,985
30	2,895	3,683	4,915	1,299	1,461	2,449	0,956	0,999	0,937
40	3,230	3,875	6,359	1,392	1,518	7,001	0,996	0,997	0,938
50	2,448	2,893	3,815	1,001	1,523	1,486	0,978	0,997	0,999

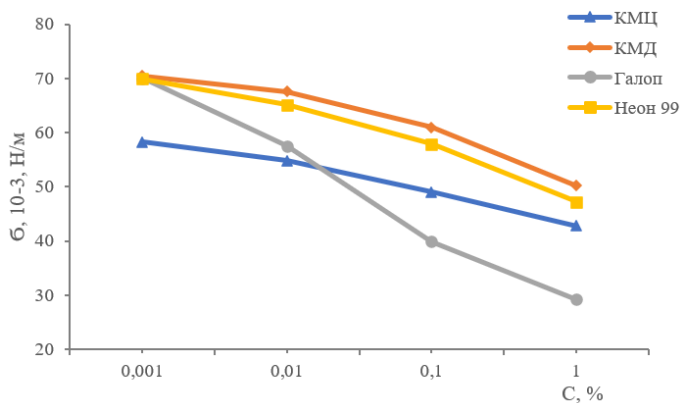


Рис. 3. Изотермы поверхностного натяжения 0.1% растворов адьювантов

Заключение

Изучены физико-химические свойства (рН, электропроводность, относительная вязкость и поверхностное натяжение) растворимой в воде части КМД. Растворы изучаемого препарата имеют щелочную среду, невысокую вязкость и более слабые внутри- и межмолекулярные взаимодействия, чем растворы его структурного аналога – КМЦ. Препарат КМД проявляет поверхностно-активные свойства, сходные с промышленным препаратом Неон 99 при концентрации 0.1%.

Методом ротационной вискозиметрии оценено влияние механического воздействия на межмолекулярные взаимодействия и прочность структурных образований в растворах КМД. С увеличением концентрации раствора изучаемого препарата от 0.001 до 1.0% и температуры от 20 до 50 °С при усилении напряжения сдвига скорость разрушения пространственной структуры в целом превышает скорость образования новых структур. Устойчивое реологическое поведение препарата КМД наблюдается при концентрации 0.1% в интервале температур 20–40 °С.

Таким образом, проведенное исследование показало, что раствор КМД при концентрации 0.1% можно использовать в качестве фиксатора (адьюванта) рабочего раствора при пестицидной обработке растений.

Список литературы

1. Мануйлов В.М., Щербинина З.А. Биологическая эффективность гербицидов в различных зонах Алтайского края // Сибирский вестник сельскохозяйственной науки. 2013. №6. С. 5–10.
2. Котляров Д.В., Котляров В.В., Федулов Ю.П. Физиологически активные вещества в агротехнологиях: монография. Краснодар, 2016. 224 с.
3. Медведева А. Все об адьювантах. Агро XXI. 27.07.2017 [Электронный ресурс]. URL: <https://www.agroxxi.ru/gazeta-zaschita-rastenii/zrast/vse-ob-adyuvantah.html> (дата обращения: 12.03.2023).
4. Медведева А. Перспективы рынка сельскохозяйственных адьювантов в следующую десятилетку оптимистичны Агро XXI. 27.04.2023 [Электронный ресурс]. URL: <https://www.agroxxi.ru/gazeta-zaschita-rastenii/novosti/perspektivy-rynka-selskohozyajstvennyh-adyuvantov-v-sleduyuschuyu-desjatiletku-optimistichny.html>.
5. Вошедский Н.Н. Устойчивость и резистентность вредных организмов к пестицидам и пути ее решения // Материалы Международной научно-практической конференции «Научное обеспечение агропромышленного комплекса на современном этапе». ЮФУ, 2015. С. 266–275.
6. Захаренко В.А. Проблема резистентности вредных организмов к пестицидам – мировая проблема // Вестник защиты растений. 2001. №1. С. 3–17.
7. Калюта Е.В., Мальцев М.И., Базарнова Н.Г. Анализ пестицидной нагрузки при возделывании зерновых культур в Алтайском крае // Теоретическая и прикладная экология. 2022. №1. С. 175–181. DOI 10.25750/1995-4301-2022-1-175-181.
8. Мальцев М.И., Калюта Е.В., Маркин В.И., Катраков И.Б. Применение химически модифицированного растительного сырья в качестве структурообразователей почвы // Химия растительного сырья. 2019. №3. С. 355–362. DOI: 10.14258/jcrpm.2019046466.
9. Калюта Е.В., Мальцев М.И., Маркин В.И., Катраков И.Б., Базарнова Н.Г. Применение инновационных препаратов ЭкоСтим в качестве регуляторов роста сельскохозяйственных культур // Химия растительного сырья. 2016. №2. С. 145–152. DOI: 10.14258/jcrpm.2016021296.
10. Калюта Е.В., Мальцев М.И., Маркин В.И., Машкина Е.И. Влияние препаратов, полученных из карбоксиметилированного растительного сырья на ростовые процессы, урожайность и биохимические показатели зерна пшеницы // Химия растительного сырья. 2021. №2. С. 361–368. DOI: 10.14258/jcrpm.2021029732.
11. Kalyuta E.V., Maltsev M.I., Markin V.I., Mashkina E.I. Effect of Biopreparations Obtained from Carboxymethylated Plant Raw Material on the Wheat Growth, Crop Capacity, and Biochemical Parameters of Grain // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. 2022. Vol. 48, No. 7. Pp. 1416–1421. DOI: 10.1134/S1068162022070081
12. Калюта Е.В., Мальцев М.И., Маркин В.И., Катраков И.Б., Базарнова Н.Г. Исследование влияния карбоксиметилированного растительного сырья на активность прорастания яровой мягкой пшеницы // Химия растительного сырья. 2013. №3. С. 249–253. DOI: 10.14258/jcrpm.1303249.
13. Кривошапкин П.В., Кривошапкина Е.Ф., Назарова Е.А., Сталогин В.В. Основы коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. СПб, 2019. 138 с.
14. Практикум по химии и физике полимеров: учеб. изд. / под ред. В.Ф. Куренкова. М., 1990. 304 с.
15. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии / пер. с англ. И.А. Лавыгина; под ред. В.Г. Куличихина. М., 2003. 312 с.
16. Пухначев В.В., Фроловская О.А., Петрова А.Г. Растворы полимеров и их математические модели // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. 2020. №2. С. 84-93. DOI: 10.18522/1026-2237-2020-2-84-93. EDN: KJNJFV.
17. Кокоева А.А., Бегиева М.Б., Малкандуев Ю.А., Докшукина М.А. Кондуктометрический метод определения электропроводности растворов полиэлектролитов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2019. №11. С. 177–183. DOI: 10.26456/pascann/2019.11.177.

18. Мальцев М.И., Калюта Е.В., Базарнова Н.Г., Маркин В.И. Влияние препаратов, карбоксиметилированного растительного сырья, на рост и развитие яровой пшеницы // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. 2020. №12. С. 39–45.
19. Падохин В.А., Ганиев Р.Ф., Кочкина Н.Е. Влияние механической активации на упруговязкие свойства растворов смесей крахмала и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы // Доклады Академии наук. 2007. Т. 416, №2. С. 219–221.
20. Федосеева Т.В., Кочкина Н.Е., Падохин В.А. Влияние механотермического способа получения коллоидных растворов крахмала на их реологические свойства // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2008. Т. 51, №11. С. 44–46.
21. Тураев А.С., Шомуротов Ш.А., Мухамеджанова М.Ю., Хайтметова С.Б., Ходжакова Д.А. Синтез и реологические свойства водных растворов комплексов карбоксиметилцеллюлозы с гидразидом изоникотиновой кислоты // Химия растительного сырья. 2008. №4. С. 35–40.
22. Минаков Д.В., Чащилов Д.В., Минакова А.А., Маркин В.И. Сравнительное исследование реологического поведения растворов хитин-глюканового комплекса из плодовых тел *Armillaria Mellea* в уксусной и соляной кислотах // Химия растительного сырья. 2023. № 3. С. 271–281. DOI: URL: 10.14258/jcprtm.20230312963.

Поступила в редакцию 20 июня 2023 г.

После переработки 7 июля 2024 г.

Принята к публикации 6 августа 2024 г.

Дополнительная информация

В электронном приложении к статье (DOI: <http://www.doi.org/10.14258/jcprtm.20240315458s>) приведен дополнительный экспериментальный материал, раскрывающий основные положения, изложенные в статье.

Финансирование

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Алтайского государственного аграрного университета и Алтайского государственного университета. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

*Kalyuta E.V.*¹, *Markin V.I.*², *Maltsev M.I.*¹, *Cheprasova M.Yu.*² STUDY OF PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF SOLUTIONS OF CARBOXYMETHYLATE PINE WOOD

¹Altai State Agrarian University, Krasnoarmeyskiy Av., 98, Barnaul, 656049, Russia, kalyuta75@mail.ru

²Altai State University, Lenin Ave., 61, Barnaul, 656049, Russia, markin@chemwood.asu.ru

The physicochemical properties (pH, electrical conductivity, relative viscosity, and surface tension) of carboxymethylated wood solutions were studied. It was found that CMD solutions have an alkaline environment, low viscosity, and weaker intra- and intermolecular interactions than solutions of its structural analogue (CMC). The effect of mechanical action on intermolecular interactions and the strength of structural formations in CMD solutions was estimated using rotational viscometry in the shear rate range of 10–000 s⁻¹ and at a temperature of 20 to 50 °C. It was shown that stable rheological behavior of the studied preparation was observed at a concentration of 0.1% in the temperature range of 20–40 °C. At this concentration, the CMD preparation exhibits surface-active properties similar to those of the industrial preparation Neon 99 and can be used as an adjuvant in pesticide treatment of plants.

Keywords: carboxymethylated pine wood (CMD), viscosity, surface tension, rheological coefficients, rotational viscometry, adjuvants.

For citing: Kalyuta E.V., Markin V.I., Maltsev M.I., Cheprasova M.Yu. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2024, no. 3, pp. 119–128. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprtm.20240315458.

References

1. Manuilov V.M., Shcherbinina Z.A. *Siberian Bulletin of Agricultural Science*, 2013, no. 6, pp. 5–10. (in Russ.)
2. Kotlyarov D.V., Kotlyarov V.V., Fedulov YU.P. *Fiziologicheski aktivnyye veshchestva v agrotekhnologiyakh*. [Physiologically active substances in agricultural technologies], Krasnodar, 2016. 224 p. (in Russ.)
3. Medvedeva A. *Vse ob ad'yuvantakh. Agro KHKH*. [All about adjuvants. Agro XXI]. 27.07.2017 [Electronic resource]. URL: <https://www.agrox.ru/gazeta-zaschita-rastenii/zrast/vse-ob-adyuvantah.html>. (in Russ.)
4. Medvedeva A. *Perspektivy rynka sel'skokhozyaystvennykh ad'yuvantov v sleduyushchuyu desyatiletku optimistichny Agro XXI*. [Prospects for the agricultural adjuvants market in the next decade are optimistic Agro XXI] 27.04.2023 [Electronic resource]. URL: <https://www.agrox.ru/gazeta-zaschita-rastenii/novosti/perspektivy-rynka-selskohozjaistvennykh-adyuvantov-v-sleduyushchuyu-desyatiletku-optimistichny.html>. (in Russ.)
5. Voshedskiy N.N. *Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii «Nauchnoye obespecheniye agropryshlennogo kompleksa na sovremennom etape»*. [Proceedings of the International scientific and practical conference "Scientific support of the agro-industrial complex at the present stage"]. YUFU, 2015, pp. 266–275. (in Russ.)
6. Zakharenko V.A. *Vestnik zashchity rasteniy*, 2001, no. 1, pp. 3–17. (in Russ.)
7. Kalyuta Ye.V., Mal'tsev M.I., Bazarnova N.G. *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya*, 2022, no. 1, pp. 175–181. DOI: 10.25750/1995-4301-2022-1-175-181. (in Russ.)
8. Mal'tsev M.I., Kalyuta Ye.V., Markin V.I., Katrakov I.B. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2019, no. 3, pp. 355–362. DOI: 10.14258/jcprm.2019046466. (in Russ.)
9. Kalyuta Ye.V., Mal'tsev M.I., Markin V.I., Katrakov I.B., Bazarnova N.G. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2016, no. 2, pp. 145–152. DOI: 10.14258/jcprm.2016021296. (in Russ.)
10. Kalyuta Ye.V., Mal'tsev M.I., Markin V.I., Mashkina Ye.I. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2021, no. 2, pp. 361–368. DOI: 10.14258/jcprm.2021029732. (in Russ.)
11. Kalyuta E.V., Maltsev M.I., Markin V.I., Mashkina E.I. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 2022, vol. 48, no. 7, pp. 1416–1421. DOI: 10.1134/S1068162022070081
12. Kalyuta Ye.V., Mal'tsev M.I., Markin V.I., Katrakov I.B., Bazarnova N.G. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2013, no. 3, pp. 249–253. DOI: 10.14258/jcprm.1303249. (in Russ.)
13. Krivoshapkin P.V., Krivoshapkina Ye.F., Nazarova Ye.A., Stalyugin V.V. *Osnovy kolloidnoy khimii. Poverkhnostnyye yavleniya i dispersnyye sistemy* [Fundamentals of colloidal chemistry. Surface phenomena and disperse systems]. St. Petersburg, 2019, 138 p. (in Russ.)
14. *Praktikum po khimii i fizike polimerov*. [Practical training in the chemistry and physics of polymers]. Ed. V.F. Kurenkov, Moscow, 1990, 304 p. (in Russ.)
15. Shramm G. *Osnovy prakticheskoy reologii i reometrii*. [Fundamentals of practical rheology and rheometry]. Ed. V.G. Kulichikhin, Moscow, 2003, 312 p. (in Russ.)
16. Pukhnachev V.V., Frolovskaya O.A., Petrova A.G. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Severo-Kavkazskiy region. Seriya: Yestestvennyye nauki*, 2020, no. 2, pp. 84–93. DOI: 10.18522/1026-2237-2020-2-84-93. EDN: KJNJFV. (in Russ.)
17. Kokoyeva A.A., Begiyeva M.B., Malkanduyev YU.A., Dokshukina M.A. *Fiziko-khimicheskiye aspekty izucheniya klas-terov, nanostruktur i nanomaterialov*, 2019, no. 11, pp. 177–183. DOI: 10.26456/pcasenn/2019.11.177. (in Russ.)
18. Mal'tsev M.I., Kalyuta Ye.V., Bazarnova N.G., Markin V.I. *Vestnik Altayskogo gosudarstvennogo agrarnogo universi-teta*, 2020, no. 12, pp. 39–45. (in Russ.)
19. Padohin V.A., Ganiev R.F., Kočkina N.E. *Doklady Akademii nauk*, 2007, vol. 416, no. 2, pp. 219–221. (in Russ.)
20. Fedoseyeva T.V., Kochkina N.Ye., Padokhin V.A. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 2008, vol. 51, no. 11, pp. 44–46. (in Russ.)
21. Turayev A.S., Shomurotov Sh.A., Mukhamedzhanova M.Yu., Khaytmetova S.B., Khodzhakova D.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2008, no. 4, pp. 35–40. (in Russ.)
22. Minakov D.V., Chaschilov D.V., Minakova A.A., Markin V.I. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2023, no. 3, pp. 271–281. DOI: URL: 10.14258/jcprm.20230312963. (in Russ.)

Received June 20, 2023

Revised July 7, 2024

Accepted August 6, 2024

Сведения об авторах

Калюта Елена Владимировна – доцент кафедры почвоведения и агрохимии, кандидат химических наук, kalyuta75@mail.ru

Маркин Вадим Иванович – доцент кафедры органической химии, кандидат химических наук, markin@chemwood.asu.ru

Мальцев Михаил Ильич – заведующий кафедрой общего земледелия и растениеводства, кандидат сельскохозяйственных наук, uoshs@mail.ru

Чепрасова Марина Юрьевна – доцент кафедры органической химии, кандидат химических наук, marinacheprasova@yandex.ru

Information about authors

Kalyuta Elena Vladimirovna – Associate Professor of the Department of Soil Science and Agrochemistry, Candidate of Chemical Sciences, kalyuta75@mail.ru

Markin Vadim Ivanovich – Associate Professor of the Department of Organic Chemistry, Candidate of Chemical Sciences, markin@chemwood.asu.ru

Maltsev Mikhail Ilyich – Head of the Department of General Agriculture and Plant Growing, Candidate of Agricultural Sciences, uoshs@mail.ru

Cheprasova Marina Yuryevna – Associate Professor of the Department of Organic Chemistry, Candidate of Chemical Sciences, marinacheprasova@yandex.ru