

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коноплев В.Н., Сирина Т.А. Термическое разложение аммиаков борогидрида магния – В кн.: 9 Всес. совещание по термическому анализу, Ужгород, 1985, Киев. – С. 121-122.
2. Полушин Н.И., Бурдина К.П. Термическое разложение тетрааммиаката борогидрида алюми-

ния при высоком давлении – В кн.: Материалы конференции молодых ученых МГУ. Деп. В ВИНТИ №7085-83 деп.

3. Schultz D.R., Parry R.W. Chemical evidence for the structure of the «diammoniate of diborane» 1. Evidence for the horohydride ion and for the dihydrodiammineboron (3) canion. Y/Ameer. Chtm. Soc. 1958, №. 80, №1. – P. 4-8.

## НИТРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ

О.И. Титова, О.А. Панченко, Т.Е. Чен

*Исследовано влияние предобработки полимерной композиции древесины березы трифторуксусной кислотой на содержание азота и растворимость продуктов нитрования. Показана возможность получения нитратов целлюлозы с полезными свойствами, исходя из биомассы любого растительного материала без предварительной делигнификации.*

### ВВЕДЕНИЕ

Древесина представляет собой сложную полимерную композицию. Древесная ткань, имеющая клеточное строение и формирующаяся в процессе фотосинтеза, представляет собой смесь химически связанных между собой высокомолекулярных веществ, которые способны к построению пространственной надмолекулярной структуры за счет сильных межмолекулярных взаимодействий. В связи с этим древесину нужно рассматривать как единый полимер сложного состава и строения. В состав полимерной композиции - древесины березы - входят органические высокомолекулярные компоненты: целлюлоза, лигнин и нецеллюлозные полисахариды (гемиллюлозы), связанные между собой связями различного типа, что чрезвычайно затрудняет разделение компонентов и выделение их в чистом виде.

Поэтому решение проблемы химической модификации древесины и переработка ее в готовые изделия с целью получения полимеров, по свойствам не уступающих используемым в промышленности производным целлюлозы, является актуальной задачей.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования использовали опилки древесины березы размером 0,5 мм. Растительное сырье обрабатывали двумя способами. Растительное сырье обрабатывали смесью азотной и трифторуксусной кислот,

содержащей 60% азотной кислоты и 40% трифторуксусной кислоты при температуре 30°C с различной продолжительностью реакции (жидкостном модуле 50) [1].

Второй способ отличался тем, что растительное сырье предварительно выдерживали в трифторуксусной кислоте, а затем добавляли азотную кислоту [2].

Продукты реакции нитрования древесины обрабатывали в течение двух часов дистиллированной водой при температуре кипения воды, равной 100°C, с целью гидролиза трифторацетильных групп, которые были введены в компоненты древесины на стадии предобработки.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получение нитратов целлюлозы с заданными свойствами из древесины березы зависит от условий и продолжительности взаимодействия растительного сырья с действующими реагентами [3].

Содержание основных биополимеров, входящих в состав исходного растительного сырья, соответствует литературным данным (таблица 1).

Химические реакции высокомолекулярных компонентов древесины, имеющие важное практическое значение, идут главным образом по гидроксильным группам (первичным и вторичным) этих компонентов. Так, при нитровании целлюлозы получается сложный эфир целлюлозы и азотной кислоты, области

## НИТРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ

применения которого в настоящее время все более расширяются.

Таблица 1  
Содержание основных биополимеров древесины березы

Название	Целлюлоза, %	ГМЦ, %	Лигнин, %
Береза бородавчатая <i>Betula verrucosa</i>	Экспериментальные данные		
	45,9	26,5	23,6
Береза бородавчатая <i>Betula verrucosa</i>	Литературные данные		
	46,0	31,0	20,0

При модифицировании биополимеров, входящих в состав полимерных композиций древесины березы, нитрующей смесью, содержащей трифторуксусную кислоту, получен продукт светло-желтого цвета. Содержание азота в полученном продукте составило до 12,1% азота, при этом увеличение продолжительности реакции до 90 мин. незначительно влияет на содержание азота. Растворимость продуктов нитрования в ацетоне составляет 40-50% (таблица 2).

Таблица 2  
Свойства продуктов нитрования древесины березы смесью азотной и трифторуксусной кислот.

Продолжительность нитрования, мин	Содержание азота N, %	Растворимость в ацетоне, %
60	12,1	50,0
90	11,5	47,0

Растворимость в различных растворителях и способность к пластификации характеризует степень замещения гидроксильных групп целлюлозы на нитрогруппы и структурную однородность нитратов целлюлозы [4]. Нитрование лигноуглеводной биомассы как показывает анализ литературы, приводит к смеси нитрата целлюлозы и нитролигнина, разделение которых можно осуществить растворением одного из компонентов. Исследования показали, что при действии нитрующей смеси, лигнин в составе полимерной композиции деструктурирует, окисляется, нитруется и удаляется в виде низкомолекулярных соединений на стадии стабилизации, не оказывая влияние на качество полученного продукта нитрования древесины березы.

Изучено влияние предобработки древесины березы трифторуксусной кислотой перед нитрованием на содержание азота и растворимость продуктов нитрования древесины березы. При взаимодействии трифторуксусной кислоты с целлюлозой и другими компонентами древесины березы происходит замещение атомов водорода первичных гидроксильных групп на трифторацетильные группы, а также разрыв межмолекулярных водородных связей и разрыхление надмолекулярной структуры [2].

Выдерживание древесины березы в трифторуксусной кислоте с продолжительностью от одного до трех часов проводили при комнатной температуре (таблица 3).

Таблица 3  
Влияние продолжительности выдерживания древесины березы в трифторуксусной кислоте на содержание азота в продуктах нитрования

Продолжительность выдерживания в ТФУК, мин	Продолжительность нитрования, мин			
	15	30	60	90
	Содержание азота N, %			
60	10,2	10,7	11,2	11,7
120	10,4	10,8	11,3	12,2
180	10,0	11,0	11,3	11,3

При предобработке древесины березы трифторуксусной кислотой идет процесс конденсации, о чем свидетельствует изменение окраски древесины от светло-желтого до черно-коричневого цвета. Экспериментальные данные показывают, что с увеличением продолжительности нитрования от 15 до 90 мин. содержание азота в продуктах увеличивается. Однако, с увеличением продолжительности выдерживания древесины березы в трифторуксусной кислоте содержание азота в полученных продуктах снижается, что можно объяснить взаимодействием гидроксильных групп целлюлозы с трифторуксусной кислотой, т.е. образованием трифторацетатов. Незначительная растворимость в ацетоне и спиртоэфирной смеси, по-видимому, связана с наличием малорастворимых нитратов других компонентов древесины. В результате действия модифицирующих реагентов на полимерную композицию гемицеллюлозы подвергаются окислительной и гидролитической деструкции с образованием продуктов нитрования моносахаридов, которые плохо растворяются в ацетоне и спиртоэфирной смеси.

Таким образом, в результате модифицирования в приведенных условиях биополимеров, входящих в состав древесины березы, полимерное состояние сохраняются лишь у целлюлозы. Это дает возможность получать новые производные целлюлозы исходя из биомассы древесины березы.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При получении новых нитратцеллюлозных материалов показана возможность модифицирования биополимеров в составе клеточной стенки древесины березы нитрующей смесью, содержащей трифторуксусную кислоту. Исследовано влияние предобработки полимерной композиции древесины березы трифторуксусной кислотой на содержание азота и растворимость продуктов нитрования. Показана возможность получения нитратов

целлюлозы с полезными свойствами, исходя из биомассы любого растительного материала без предварительной делигнификации.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Галочкин А.И., Касько Н.С., Ергина И.Н. Способ получения нитрата целлюлозы «Патент»-№2174984С2, Россия, 1999.
2. Касько Н.С., Панченко О.А. Синтез химических однородных 2,3 - динитратов целлюлозы // Химия растительного сырья, 1997. – №2. – С. 46
3. Ниткитин В.М. Теоретические основы делигнификации. – М.: Лесная промышленность. – 1981. – 296 с.
4. Коваленко В.И., Сопин В.Ф., Храповский Г.М. Структурно-кинетические особенности получения и термодеструкции нитратов целлюлозы. – М.: Наука. – 2005. – С. 213

## ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ДРЕВЕСНОЙ МАССЫ

Н.Г. Комарова, Е.Н. Калюжная

*Исследовано влияние условий предварительной обработки древесины осины на процесс бензилирования, условий взрывного автогидролиза на температуру размягчения продуктов бензилирования, а также условий бензилирования на свойства продуктов. Установлена корреляция между содержанием остаточного лигнина в древесной массе перед бензилированием, условиями экстрагирования, приростом массы образцов при бензилировании и содержанием бензильных групп в продуктах.*

### ВВЕДЕНИЕ

Древесина является важнейшим сырьем в мире, способным возобновляться. Общее потребление древесного сырья из года в год возрастает и составляет в мировом масштабе более млрд. м<sup>3</sup> в год, что ведет к сокращению лесов [1]. Значительные потери древесины происходят при лесозаготовках и во всех отраслях промышленности, где она используется. Отходы деревообрабатывающих заводов: опилки, щепа, стружка в больших количествах остаются не переработанными. В результате из выращенной биомассы в виде готовой продукции используется всего около 30 %.

Поэтому большое значение приобретают исследования, направленные на достижение полной утилизации древесных ресурсов. Превращение опилок в материалы техниче-

ского назначения требует высокого содержания синтетических связующих веществ, что делает дорогостоящим процесс утилизации. В работах [2,3] осуществлены попытки получения материалов из древесины без использования синтетических связующих веществ. Позднее было показано, что древесина может быть превращена в термопластичный материал, способный при нагревании связывать древесные частицы или волокна.

Из трех основных полимерных компонентов клеточной стенки (целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина), присутствующих в древесине всех видов, только целлюлоза не является термопластичной. Это объясняется высокой степенью кристалличности [4]. Процесс декристаллизации может быть осуществлен введением замещающих групп, играющих роль пластификаторов [5]. Для замены гидроксильных групп целлюлозы на пласти-