

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ САПРОПЕЛИТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

3. М.: Химия. 1982. С. 399-419.
3. Курц А.Л., Грандберг К.И., Сагинова Л.Г. Нитро- и diaзосоединения. – М.: Изд-во МГУ. 1998. – 171 с.
4. Общая органическая химия/Под ред. Д. Бартона и У.Д. Оллиса. Пер. с англ. т. 5. – М.: Химия. 1983. С. 508-553.
5. Джильберт Э.Е. Сульфирование органических соединений. Пер. с англ. – М.: Мир. 1969. – 132 с.
6. Bodev N.V., Gruber R., Kucherenko V.A., Guet J.M., Khabarova T., Cohaut N., Heintz O., Rokosova N.N. A novel process for preparation of active carbon from sapropelitic coals// Fuel. 1998. Vol.77. N 6. P.473-478.
7. Козлов А.П., Рокосова Н.Н., Кучеренко В.А., Бодоев Н.В. Получение углеродных адсорбентов из сапропелитовых углей// Химия твердого топлива. 1999. № 1. С.40-44.

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА МОДИФИЦИРОВАНИЯ КОРЫ БЕРЕЗЫ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Н.Г. Комарова, Д.В. Ширяев

*Исследовано модифицирование коры березы кремнийорганическими соединениями: винилметилдихлорсиланом или винилтрихлорсиланом. Проведен анализ влияния температуры и продолжительности силилирования, строения модифицирующего агента, условий предварительной обработки сырья на прирост массы и содержание кремния в модифицированных образцах.*

### ВВЕДЕНИЕ

Древесина благодаря своим ценным эксплуатационным свойствам нашла широкое применение в различных отраслях: в строительстве, производстве лекарственных средств, технического спирта, бумаги, картона, различных пленочных материалов, лаков и пластмасс.

При этом древесина березы является плохим строительным материалом вследствие ее низкой устойчивости к микроорганизмам, поэтому основное применение находит лишь в производстве ДСП [1]. Крупнотоннажным отходом данного производства является кора. Применение коры березы ограничивается производством дегтя и топливных брикетов. Однако большая часть отходов утилизируется. Основной метод утилизации коры березы – сжигание. После присоединения Российской Федерации к Киотскому протоколу утилизация коры прежним методом стала недопустимой, из-за выделения продуктов неполного сгорания, выбросы которых ограничиваются принятым протоколом. Возникла необходимость поиска альтернативных путей решения данной проблемы. Одним из предлагаемых нами методов является химическое модифицирование коры березы путем введения в ее состав кремния на молекулярном

уровне. Данная процедура должна обеспечить коре, как материалу, улучшенные эксплуатационные свойства: гидрофобность, атмосфероустойчивость, стойкость к действию микроорганизмов [2].

В качестве модифицирующих агентов нами были выбраны винилметилдихлорсилан или винилтрихлорсилан. Выбор данных реагентов обусловлен наличием в их составе винильной группы, что предположительно должно позволить получать продукт, который может быть использован как в качестве связующего, так и в качестве сырья в производстве плитных материалов без использования других синтетических связующих.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследования кора березы была измельчена, просеяна на ситах и отобрана фракция 0.36-1.25 мм. В процессе модифицирования коры березы были применены два вида предварительной обработки сырья: предгидролиз 1.0 процентной серной кислотой для удаления гемицеллюлоз [3] или взрывной автогидролиз (ВАГ) при температуре 190 °С в течение 10 минут [4].

Навеску опилок помещали в двугорлую колбу, снабженную обратным холодильником и вводом азота. Модифицирование проводи-

ли винилметилдихлорсиланом или винилтрихлорсиланом в присутствии пиридина в среде толуола при непрерывном барботировании азота через реакционную смесь на масляной бане при определенной температуре и в течение определенного времени.

Продукты модифицирования, по прошествии определенного времени, осаждали петролейным эфиром, отфильтровывали на стеклянном фильтре № 100, промывали петролейным эфиром, для удаления непрореагировавшего силилирующего агента, подсушивали, промывку завершали водой до отрицательной реакции на свободные ионы хлора. Кроме того, были проведены качественные реакции на кремний (с молибдатом аммония) и связанный хлор (проба Бельштейна). Снятие ИК спектров проводили на ИКС - 40 в интервале частот  $4200-400 \text{ см}^{-1}$  с таблеток, полученных прессованием исследуемого вещества с КВг. Динамический термобариметрический анализ на воздухе выполнен на дериватографе системы «Паулик-Паулик-Эрдеи» фирмы MOM (Венгрия) при следующем режиме: навеска 100 мг, чувствительность весов 1000 мг, скорость нагревания 10 град/мин, диапазон температур 20 – 500 °С.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Перед нами была поставлена цель: изучить влияние предварительной обработки коры березы и условий химического модифицирования (продолжительности и температуры) на прирост массы ( $\Delta m$ ) и содержание связанного кремния ( $W(\text{Si})$ ). В качестве силилирующих агентов были использованы винилтрихлорсилан и дихлорметилвинилсилан.

Модифицирование проводили винилметилдихлорсиланом или винилтрихлорсиланом в присутствии пиридина в среде толуола

при непрерывном барботировании азота через реакционную смесь.

Роль пиридина в данном процессе значительна и многопланова. Во-первых, пиридин участвует в образовании сильнополярных комплексов, которые не стабильны и диссоциируют уже при комнатной температуре, образуя активный катион, инициирующий силилирование [5]. Во-вторых, пиридин связывает выделяющийся хлористый водород, поэтому его объем, введенный в реакционную смесь, рассчитывали исходя из предположения, что потенциальным источником образования хлористого водорода является весь хлор винилтрихлорсилана или винилметилдихлорсилана. В-третьих, пиридин взаимодействует с водой, образуя гидрат пиридина, что важно, так как кремнийорганические соединения не стойки к воздействию влаги воздуха.

Очевидно, что более полному протеканию силилирования будет способствовать удаление воздуха и хлористого водорода, выделяющегося в процессе реакции, из реакционной среды. Поэтому химическое модифицирование проводили в токе азота.

В результате были разработаны две схемы модифицирования различающиеся трудоемкостью, аппаратным оформлением и временными затратами:

### Схема 1:

- 1 Предварительная обработка (на сто грамм исходного сырья – двенадцать часов)
  - 1.1 Фракционирование сырья
  - 1.2 Экстракция
  - 1.3 Предгидролиз
- 2 Силилирование

### Схема 2:

- 1 Предварительная обработка (на сто грамм исходного сырья – два часа)
  - 1.1 Фракционирование сырья
  - 1.2 Взрывной автогидролизу (условия: 190°С, 10 минут)
- 2 Силилирование

Таблица 1

Влияние температуры и продолжительности силилирования винилтрихлорсиланом на прирост массы и содержание кремния

Продолжительность модифицирования, ч	Температура, °С							
	50		70		80		90	
	$\Delta m$ , %	$W(\text{Si})$ , %	$\Delta m$ , %	$W(\text{Si})$ , %	$\Delta m$ , %	$\Delta m$ , %	$\Delta m$ , %	$W(\text{Si})$ , %
2	4,2	1,3	8,7	3,2	12,8	12,8	14,4	5,0
4	6,5	2,1	9,4	3,3	13,8	13,8	18,4	7,0
6	7,3	3,1	12,2	4,0	18,7	18,7	30,9	9,2

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА МОДИФИЦИРОВАНИЯ КОРЫ БЕРЕЗЫ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Таблица 2

Влияние температуры и продолжительности ( $\tau$ ) силилирования винилметилдихлорсиланом на прирост массы и содержание кремния в предгидрализованной коре березы

Продолжительность модифицирования, ч	Температура, °С									
	40		50		60		70		80	
	$\Delta m$ , %	W(Si), %	$\Delta m$ , %	W(Si), %	$\Delta m$ , %	W(Si), %	$\Delta m$ , %	W(Si), %	$\Delta m$ , %	W(Si), %
2	1,8	2,4	4,2	2,7	9,0	2,6	13,6	3,2	18,4	4,3
4	8,0	2,7	9,4	3,0	10,6	3,2	14,8	4,0	23,0	4,5
6	4,6	2,5	6,8	3,3	10,2	3,5	15,8	4,2	18,8	4,5
8	6,2	2,6	7,8	3,1	8,2	3,4	12,6	4,0	18,8	4,4

Таблица 3

Влияние температуры и продолжительности силилирования винилметилдихлорсиланом на прирост массы и содержание кремния в коре березы подвергнутой взрывном автогидролизу

Продолжительность модифицирования, ч	Температура, °С									
	40		50		60		70		80	
	$\Delta m$ , %	W(Si), %	$\Delta m$ , %	W(Si), %	$\Delta m$ , %	W(Si), %	$\Delta m$ , %	W(Si), %	$\Delta m$ , %	W(Si), %
2	-3,2	2,2	5,6	2,8	4,7	2,7	3,2	2,4	-2,4	2,4
4	4,2	2,5	14,4	4,6	11,8	4,0	9,6	3,5	9,0	3,2
6	3,7	2,4	12,5	4,4	8,5	3,7	3,7	3,1	6,6	3,0
8	-2,5	2,1	10,4	3,8	7,6	3,5	3,5	2,9	2,9	2,6

В ходе исследования было рассмотрено влияние силилирующих агентов и условий модифицирования на прирост массы и содержание кремния в продуктах. Данные о приросте массы ( $\Delta m$ ), и содержанию кремния (W(Si)) представлены в таблицах 1, 2, 3. При анализе таблиц 1,2, 3 можно сделать выводы об оптимальных условиях модифицирования, которые приведены в таблицах 4, 5.

Таблица 4

Оптимальные условия силилирования предгидрализованной коры березы винилтрихлорсиланом

Температура, °С	$\tau$ , ч	$\Delta m$ , %	W(Si), %
90,0	6,0	30,9	9,2

При анализе таблиц 4, 5 можно сделать вывод, что при модифицировании винилметилдихлорсиланом с предварительной обработкой по первой схеме продолжительность подготовки коры березы занимает большее время, чем по второй схеме. Продолжительность основной стадии (силилирование) по первой схеме наоборот существенно меньше, чем по второй. По второй схеме удалось достичь более высокое содержание кремния.

По-видимому, применение взрывного автогидролиза приводит к разрушению плотной структуры коры березы, что приводит к увеличению доступности гидроксильных групп целлюлозы для силилирующего агента.

Также проведение процесса автогидролиза позволяет уменьшить содержание лигнина, вероятно это связано с тем, что в результате ВАГ образуются лигнинные вещества с невысокими молекулярными массами, которые растворяются в воде и удаляются в процессе получения волокнистой массы. Таким образом, для модифицирования используется материал, обогащенный целлюлозой.

Таблица 5

Оптимальные условия модифицирования коры березы винилметилдихлорсиланом с различной предварительной обработкой

Условия предварительной обработки	Температура, °С	Время, ч	$\Delta m$ , %	W(Si), %
Предгидролиз	80,0	4,0	23,00	4,5
ВАГ	50,0	4,0	14,4	4,6

В таблицах 6, 7 приведены данные термобариметрического анализа. Продукты силилирования коры березы, предварительно подвергнутой ВАГ, отличаются более высокой термической устойчивостью по сравнению с корой березы, подвергнутой предгидролизу.

Таблица 6

Влияние метода модифицирования на термическую устойчивость продуктов силилирования

Способ предварительной обработки	Температура при 5 % потере массы, °С	Температура при 10 % потере массы, °С	Потери массы при максимальной скорости потери		Остаток при 500 °С
			T, °С	%	
ВАГ	100	155	180	21	35
Предгидролиз	90	110	190	33	28

Таблица 7

Влияние условий предварительной обработки на динамику потери массы при исследовании термической устойчивости продуктов силилирования

Условия предварительной обработки	Потери массы, %				
	Температура °С				
	100	200	300	400	500
ВАГ	5	24	40	55	65
Предгидролиз	9	39	51	58	72

Как видно из таблиц 6, 7 продукты модифицирования винилметилдихлорсиланом с предварительной обработкой взрывным автогидролизом более термостойки во всем исследованном интервале температур. Это, по-видимому, связано с более высоким содержанием связанного кремния и повышением термостойкости лигнина, за счет его конденсации в процессе ВАГ.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведено силилирование коры березы, подвергнутой взрывному автогидролизу или предгидролизу, винилтрихлорсиланом или дихлорметилвинилсиланом. Полученные продукты идентифицированы с помощью качественного, количественного анализа и данных ИК-спектроскопии.

2. Было исследовано влияние продолжительности и температуры процесса силилирования предгидролизованной коры берёзы винилтрихлорсиланом на прирост массы и содержание кремния. Определены оптимальные условия процесса модифицирования: продолжительность 6 часов, температура 90 °С. Прирост массы в этих условиях составил 30.9, а содержание кремния 9.2%.

3. Было исследовано влияние продолжительности и температуры процесса силилирования коры берёзы, подвергнутой взрывному автогидролизу, винилметилдихлорсиланом на прирост массы и содержание кремния. Определены оптимальные условия процесса модифицирования: продолжительность 4 часа, температура 50 °С. Прирост массы в этих условиях составил 14.4, а содержание кремния 4.6%.

4. Было исследовано влияние продолжительности и температуры процесса силилирования коры берёзы, подвергнутой предгидролизу, винилметилдихлорсиланом на прирост массы и содержание кремния. Определены оптимальные условия процесса модифицирования: продолжительность 4 часа, температура 80 °С. Прирост массы в этих условиях составил 23.0, а содержание кремния 4.5%.

5. Проведён сравнительный анализ реакционной способности предгидролизованной коры и коры, подвергнутой взрывному автогидролизу, в реакциях силилирования винилметилдихлорсиланом. В коре, подвергнутой взрывному автогидролизу, структура претерпела существенные изменения, поэтому процесс силилирования проводится в менее жестких условиях.

6. Проведён сравнительный анализ реакционной способности системы: предгидролизованная кора – винилметилдихлорсилан и предгидрализованная кора – винилтрихлорсилан. Вторая система более реакционноспособна, что, по-видимому, связано с большим количеством функциональных групп в силилирующем агенте и стерическим фактором.

7. Оценена термическая устойчивость продуктов модифицирования коры березы. Определены температуры начала потерь массы при максимальной скорости разложения. Продукты

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА МОДИФИЦИРОВАНИЯ КОРЫ БЕРЕЗЫ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

силилирования коры березы, подвергнутой ВАГ более термостойки во всем исследованном интервале температур.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Азаров В.И. Химия древесины и синтетических полимеров / В. И. Азаров, А.В. Буров, А.в. Оболенская учебник для вузов.- СПб.: СПбЛТА, 1999. - 628 с.
2. Покровская Е. Н. Химико-физические основы увеличения долговечности древесины / Е. Н. Покровская.- М.: изд-во АСВ, 2003. - 104 с
3. Оболенская А.В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы / А.В. Оболенская, З.П. Ельницкая, А.А. Леонович М.: Экология, 1991. - 185с.
4. Гравитис Я.А. Теоритические и прикладные аспекты метода взрывного автогидролиза растительной биомассы / Я.А. Гравитис // Химия древесины. – 1987. – № 5. – С. 3-21.
5. Телышева Г.М. Получение кремнийорга Р.Е. Панкова, Г.Н. Лебедева // Химия древесины. – 1976. - № 3. – С. 117-118.