

ацилирования лузги подсолнечника алифатическими α -оксикислотами. Химический анализ свидетельствует о наличии связанных оксикислот в ацилированных продуктах в количестве 10,9-13,8 % гликолевой и 10,3-13,9% молочной кислот.

Установлено, что наиболее подходящим осадителем для выделения ацилированной лузги подсолнечника является изопропиловый спирт.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ветошкин, Г. К. Пищевая и перерабатывающая промышленность в современных условиях // Экономика сельскохозяйственных и перерабатывающих предприятий. – 2000. – № 3. – С. 17–19.

2. Патент РФ № 2374263. Способ получения сложного эфира целлюлозы / Князева Н.В., Коньшин В.В., Попова А.Б., Беушев А.А., Чемерис М.М., Чемерис Н.А.

3. Князева Н.В., Коньшин В.В., Чемерис М.М., Чемерис Н.А. Изучение условий синтеза сложных эфиров целлюлозы с алифатическими оксикислотами из древесины осины // Журнал прикладной химии. - 2008. - Т. 81, вып. 6. - С. 1047-1049.

4. Мусько Н. П., Чемерис М. М. Химический анализ древесины: Методические указания по химии древесины. Алт.гос.техн.ун-т им. И. И. Ползунова.- Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2004.- С. 36.

5. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ, ИК, ЯМР и масс-спектрологии в органической химии. М.: Изд-во Московского университета, 1979,. – С. 240.

УДК 547-39, 66-94

ЯМР СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПРЕССОВАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ

Д.В. Ширяев, Н.П. Мусько, М.М. Чемерис, О. А. Кульдешова

Методом ЯМР ^{13}C спектроскопии были изучены, древесина осины, подвергнутая баротермической обработке и плитные материалы, на основе модифицированной древесины осины. На основании сопоставления литературных данных и ЯМР спектроскопического исследования были сделаны выводы о процессах, протекающих в модифицированной методом ВАГ древесной массе, подвергнутой горячему прессованию.

Ключевые слова: ЯМР ^{13}C спектроскопия, взрывной автогидролиз, баротермическая обработка, древесина осины, лигноуглеводный комплекс, плитные материалы.

ВВЕДЕНИЕ

В литературе [1] имеются сведения о возможности применения метода взрывного автогидролиза, с целью активации растительной биомассы. Активированная таким образом биомасса пригодна для получения древесноволокнистых плитных материалов без использования синтетических связующих [2]. Несмотря на большое количество исследований в этой области, процессы, протекающие в древесной массе при горячем прессовании изучены не в полной мере.

В рамках данной работы для изучения закономерностей поведения основных компонентов древесины осины, модифицированной методом ВАГ, в процессе прессования, был применен метод ЯМР ^{13}C спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения питных материалов использовалась пресс-масса, полученная методом ВАГ из опилок древесины осины.

Прессование производили на лабораторном прессе.

Температура пресс-формы 140 °С, давления прессования 1,3 МПа, продолжительность прессующего давления 15 минут.

Модификацию опилок проводили при температуре 220 °С, время воздействия пара на растительное сырье – 10 минут.

Для изучения процессов, происходящих в древесине осине, модифицированной методом ВАГ, в результате горячего прессования, использовали метод ЯМР ^{13}C спектроскопии. В рамках данной работы сравнивались ЯМР ^{13}C спектры модифицированной древесины осины (рисунок 1), и древесины осины после прессования (рисунок 2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из ранее проведенных исследований известно, что в условиях взрывного гидролиза происходит разрушение пространственной сетки лигнина, способствующее разделению

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 1 2013

основных компонентов древесной массы. При этом макромолекулы лигнина под действием воды, высокой температуры и давления распадаются на фрагменты фенольного типа с пространственно незатрудненным и активированным к реакциям электрофильного замещения бензольным кольцом. Также происходит гидролитическая деструкция гемицеллюлоз с образованием большого количества моно- и олигосахаридов, содержащих альдегидные группы (называемых в дальнейшем редуцирующими веществами).

В литературе имеются сведения [3] двух возможных направлений (рисунок 3-4) взаимодействия компонентов подобных реакционных систем в процессе горячего прессования. Причем, авторы работы [4] отмечают, что в силу малого содержания свободных алифатических гидроксил в составе лигнина преимущественно протекает реакция представленная на схеме 1.

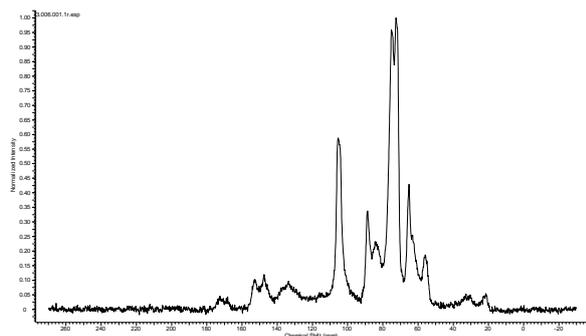


Рисунок 1 - ЯМР ¹³C модифицированной древесины осины

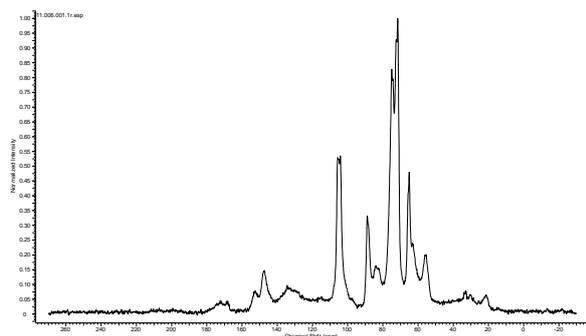


Рисунок 2 - ЯМР ¹³C древесины осины после прессования

Из представленных схем видно, что взаимодействие фенолпропановых единиц лигнина с альдегидосодержащими веществами происходит по механизму аналогичному взаимодействию фенола с формальдегидом. А в результате взаимодействия свободных

гидроксильных групп, с образующимся на первой стадии лигниноспиртом, образуются О-алкилированные лигнинные структуры

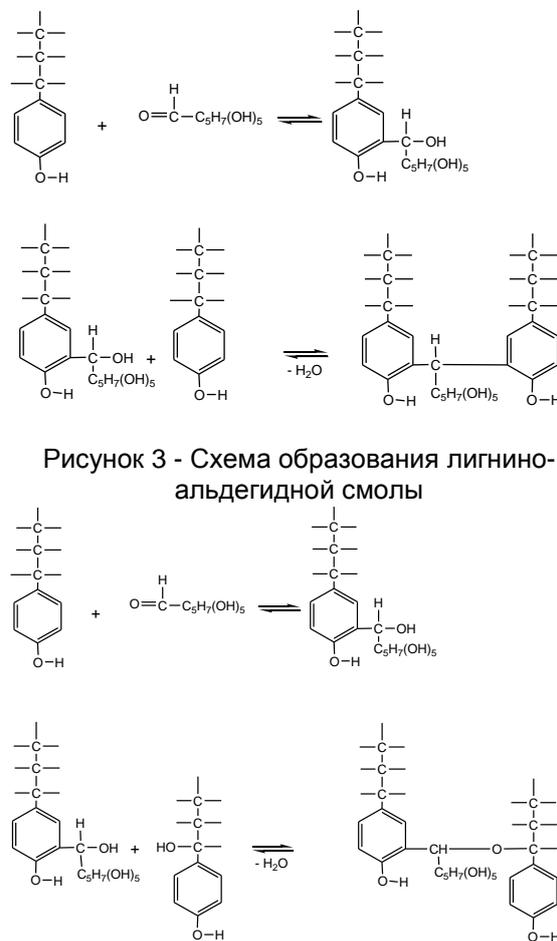


Рисунок 3 - Схема образования лиггино-альдегидной смолы

Рисунок 4. -Схема образования О - алкилированных лигнинных структур

Для подтверждения механизма взаимодействия ФПЕ были получены спектры модифицированной древесины осины и спектры плитных материалов на ее основе. (рисунок 1,2).

Следует отметить, что реакция образования лигниноспирта является общей как для схемы поликонденсации, так и для схемы алкилирования. И предполагается, что образование лигниноспирта протекает преимущественно по второму и шестому углеродному атому ФПЕ, о чем свидетельствует значительное снижение интенсивности сигнала в области 105 м.д. В данной области проявляются сигналы второго и шестого атомов углерода синергильных структур. Снижение интенсивности сигнала может быть связано либо вследствие уменьшения количества синергильных структур в лигнине, либо след-

ствии замещения по второму и шестому атому углерода. Возможность участия лигниноспирта в конденсационных процессах следует из сравнения ЯМР ^{13}C спектров полученных плитных материалов со спектрами ФФС.

Известно, что при взаимодействии фенола с формальдегидом сначала идет образование фенолоспиртов, которые далее последовательно реагируют с фенолом и с формальдегидом. Таким образом, рост цепи происходит в результате протекания реакции конденсации, с образованием метиленовых мостиков (рисунок 5).

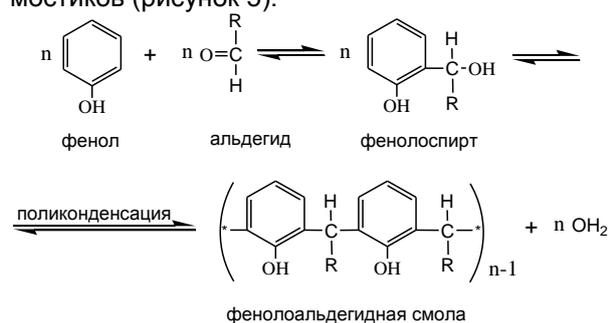


Рисунок 5 - Схема взаимодействия фенола с формальдегидом

Метиленовые мостики на спектрах ЯМР ^{13}C фенол-формальдегидных смол проявляются в области 32 м.д., 35 м.д. и 42 м.д., что соответствует трем изомерным положениям метиленовых мостиков, связывающих соседние фенольные ядра (орто-орто', орто-пара', пара-пара') [5].

При получении лигниноальдегидных смол из модифицированной древесины область сигналов, ответственных за метиленовые мостики имеет более широкий диапазон 50-20 м.д. Это может быть связано с тем, что ФПЕ лигнина древесины осины представлены в основном синергильными и гваяцильными ФПЕ, у которых в положениях 1, 3 и 5 углеродного атома и в положениях 1, 3 имеются заместители различной природы и конденсация будет проходить по 2, 5 и 6 атомам углерода с образованием всевозможных сшитых структур (2-2, 2-5, 2-6, 5-5, 5-6, 6-6).

Возможность превращения фенолоспирта (рисунок 2) в направлении реакции О-алкилирования (рисунок 3) подтверждает тот факт, что на ЯМР ^{13}C спектрах прессованной древесины осины возрастает интенсивность сигнала в области 147 м.д., что по мнению авторов работ [6] соответствует сигналу углеродного атома $^*\text{C}-\text{O}-\text{R}'$ в О-алкилированных синергильных и гваяцильных

структурах лигнина. Как и в случае получения лигниноальдегидных смол сначала происходит взаимодействие редуцирующих веществ с ФПЕ лигнина с образованием лигниноспирта, который способен к химическому взаимодействию с гидроксильной группой алифатического радикала.

Проводя аналогию с образованием фенолформальдегидных смол и принимая во внимание, что лигнин обладает сложным пространственным строением, можно предположить, что реакция образования лигниноспирта протекает легче, чем последующие реакции поликонденсации и алкилирования. В связи с чем в плитном материале после горячего прессования останется значительное количество лигниноспирта, что подтверждается наличием интенсивного сигнала в области 65 м.д., на спектрах прессованной древесины осины.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ЯМР ^{13}C было показано, что при прессовании модифицированной методом ВАГ древесины осины протекают реакции О-алкилирования и поликонденсации с образованием поликонденсационной сетки, выполняющей роль связующего в композите.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беушева, О.С. Изучение процесса взрывного автогидролиза древесины лиственницы. [Текст] / О.С. Беушева, Н.П. Мусько, М.М. Чемерис // Лесной и химический комплексы: проблемы и решения: материалы Всероссийской научно-практической конференции.-Красноярск: Сиб.ГТУ, 2003.Т.1-С. 409-414.
2. Беушева, О.С. Влияние активации компонентов древесины на свойства плитных материалов [Текст] / О.С. Беушева, Н.П. Мусько, М.М. Чемерис // Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий: материалы IV Международной научной конференции. - Томск: изд-во ТПУ, 2006, Т 1. С.198 – 200.
3. Беушева О. С. Ресурсосберегающая технология переработки отходов древесины лиственницы: Автореф. диссертации на соискание учёной степени канд. тех. наук. – Барнаул., 2009. – 20 с.
4. Щербаков, А.С. Технология композиционных древесных материалов [Текст] / И.А. Гамова, Л.В. Мельникова // М.: Экология, 1992. – 190 с.
5. Jianying Huang, Miaoqing Xu, Qiang Ge, Minghua Lin Controlled Synthesis of High-Ortho-Substitution Phenol-Formaldehyde Resins // Wiley InterScience. -2004. – p. 652-658.
6. Грибков И.В. Химический состав и строение технического гидролизного лигнина: Автореф. диссертации на соискание учёной степени канд. хим. наук. – Спб., 2008. – 20 с.