

Рисунок 1 – ИК-спектр сульфатного лигнина (1) и ацилированного лигнина (2)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных экспериментов были получены о-аминобензоаты лигнина с содержанием о-аминобензойной кислоты до 22 % от массы ацилированного лигнина. Методом ИК-спектроскопии доказано образование о-аминобензоата лигнина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новиков О.Н. Пути глубокой переработки лигнина по безотходной технологии // <http://www.ekolog.irks.ru/page4.html>
2. Л.А. Першина, Н.Г. Базарнова, М.В. Ефа

-нов. Исследование превращений лигнина в процессе этерификации механохимически активированной древесины осины. 1. Этерификация гидроксильных групп лигнина // *Химия растительного сырья*. – Барнаул: Изд-во АлтГУ, 1999. №1. С. 107–111

3. А.В. Протопопов, В.В. Коньшин, М.М. Чемерис. Изучение кинетических закономерностей реакции ацилирования древесины // *Ползуновский вестник*. – Барнаул: Изд-во Алт ГТУ, 2006, № 2 Т.1.- С. 129-131.

4. А.В. Протопопов, В.В. Коньшин. Модифицирование древесины осины с целью получения м-аминобензоатов целлюлозы // *Ползуновский вестник*. – Барнаул: Изд-во Алт ГТУ, 2010, № 3. - С. 225-228.

УДК 661.728.7:577.152.3

ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ БАРОТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ МЕТОДОМ ¹³C СПЕКТРОСКОПИИ

Д. В. Ширяев, Н. П. Мусько, О. С. Беушева, О. А. Кульдешова

Проведено модифицирование опилок методом взрывного. На основании сопоставления литературных данных и ЯМР спектроскопического исследования были сделаны выводы о процессах, протекающих в древесине осины, в результате обработки ее паром высокого давления.

Ключевые слова: ЯМР ¹³C спектроскопия, взрывной автогидролиз, древесина осины, лигноуглеводный комплекс.

ВВЕДЕНИЕ

В начале 30-х годов прошлого столетия в США был разработан процесс модифици-

рования растительного сырья паром высокого давления, получивший название процесс Мейсона, или паровой взрыв растительного сырья [1,2]. Возобновившийся в 80-тых годах

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 1 2013

интерес исследователей научных учреждений США, Канады, Франции, Японии, Австралии, Швейцарии и Новой Зеландии к процессу высокотемпературного гидролиза древесины позволил разработать различные установки для получения древесно-волокнутой массы.

Развитие метода получения волокнутой массы методом взрывного автогидролиза (ВАГ, баротермической обработки, тепловой обработки, паровым взрывом) связано с тем, что это один из наиболее дешевых и эффективных методов переработки древесного сырья. Также значительный вклад в его развитие вносят экологичность и принципиальная простота.

Суть метода заключается в кратковременном воздействии перегретого водяного пара в диапазоне температур от 160 °С до 230 °С на древесную массу с последующей декомпрессией системы путем сброса давления [3-5].

В результате такой обработки в древесной массе происходят химические и структур-

ные превращения, как отдельных компонентов, так и всего лигноуглеводного комплекса. Однако, несмотря на широкое распространение процесса взрывного автогидролиза и большого количества исследования процессов, происходящих в растительной биомассе объем накопленных знаний не в полной мере отображает изменения происходящие в лигноуглеводном комплексе.

Целью данной работы является изучение закономерностей химических превращений, происходящих в древесине осины, в результате ее модификации методом взрывного автогидролиза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В рамках данной работы в качестве объекта исследований были взяты опилки древесины осины. Модификацию опилок методом ВАГ проводили на лабораторной установке, представленной на рисунке 1.

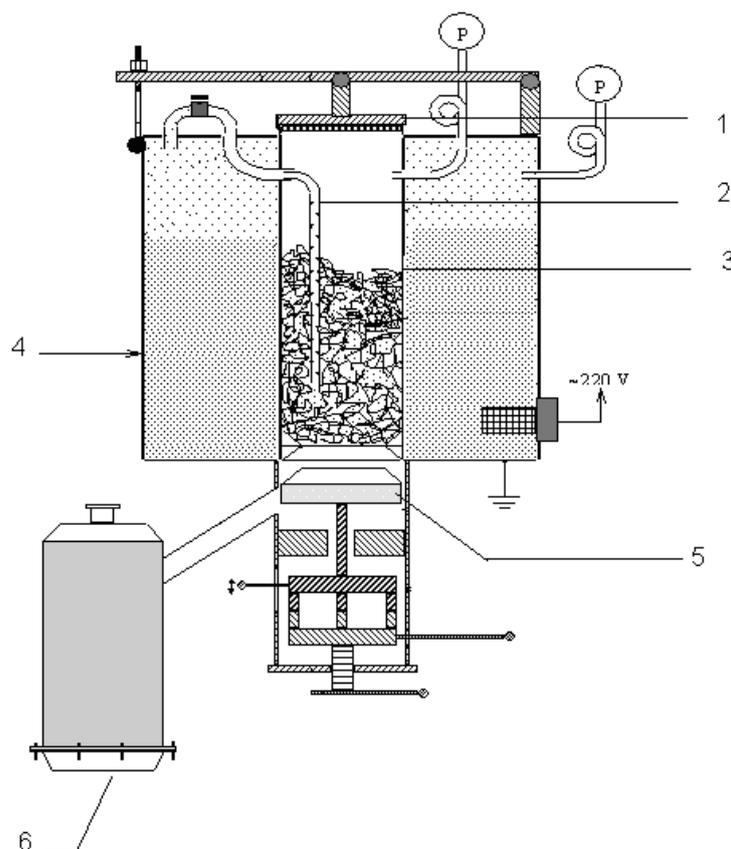


Рисунок 1 - Схема экспериментальной установки взрывного гидролиза: 1 – крышка внутреннего сосуда, 2 – паропровод, 3 – внутренний сосуд-реактор, 4 – сосуд парогенератора, 5 – клапан запорный, 6 – бункер разгрузочный

Пар подавался во внутренний реактор при температуре 220 °С, время воздействия пара на растительное сырье – 10 минут. В условиях модификации 220 °С 10 минут в водорастворимое состояние переходит около 67 % легкогидролизуемых полисахаридов. Что, по мнению автора [6], соответствует максимальной степени развития гидролитических процессов в древесине осины.

Для изучения процессов, происходящих в растительной биомассе в результате обработки ее методом ВАГ, использовали метод ЯМР ¹³С спектроскопии. В рамках данной работы сравнивались ЯМР ¹³С спектры немодифицированной древесины осины (рис. 2), древесины осины подвергнутой ВАГ (рис. 3) и водного экстракта (рис. 4).

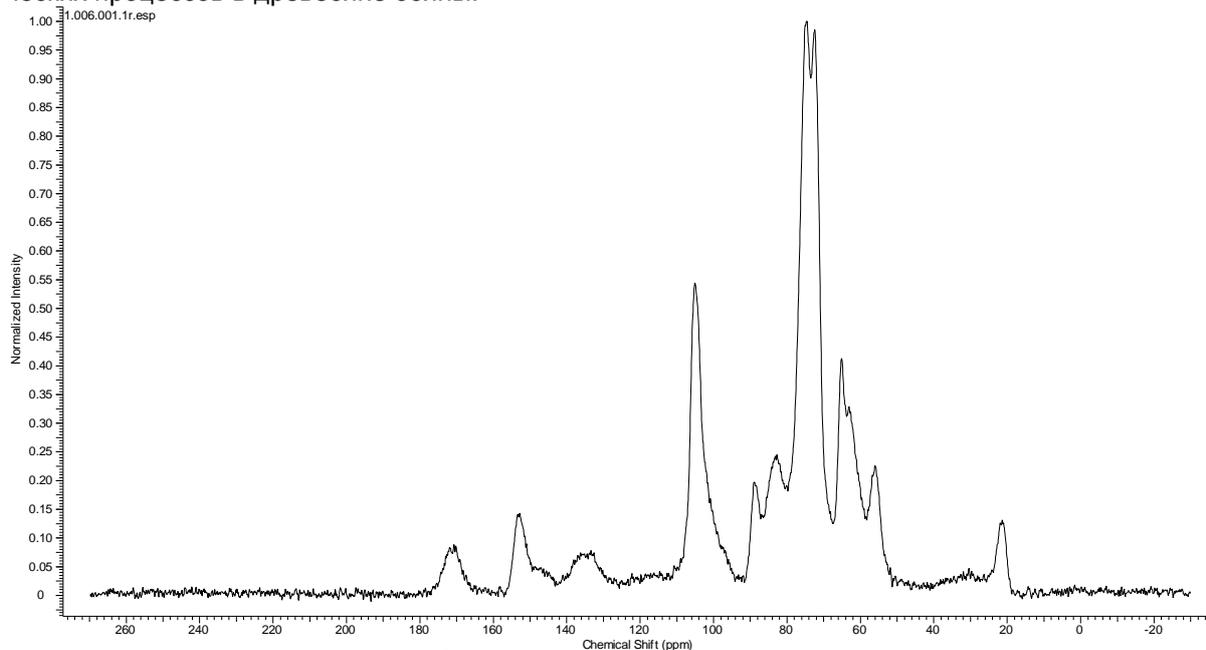


Рисунок – 2 ЯМР ¹³С спектр немодифицированной древесины осины

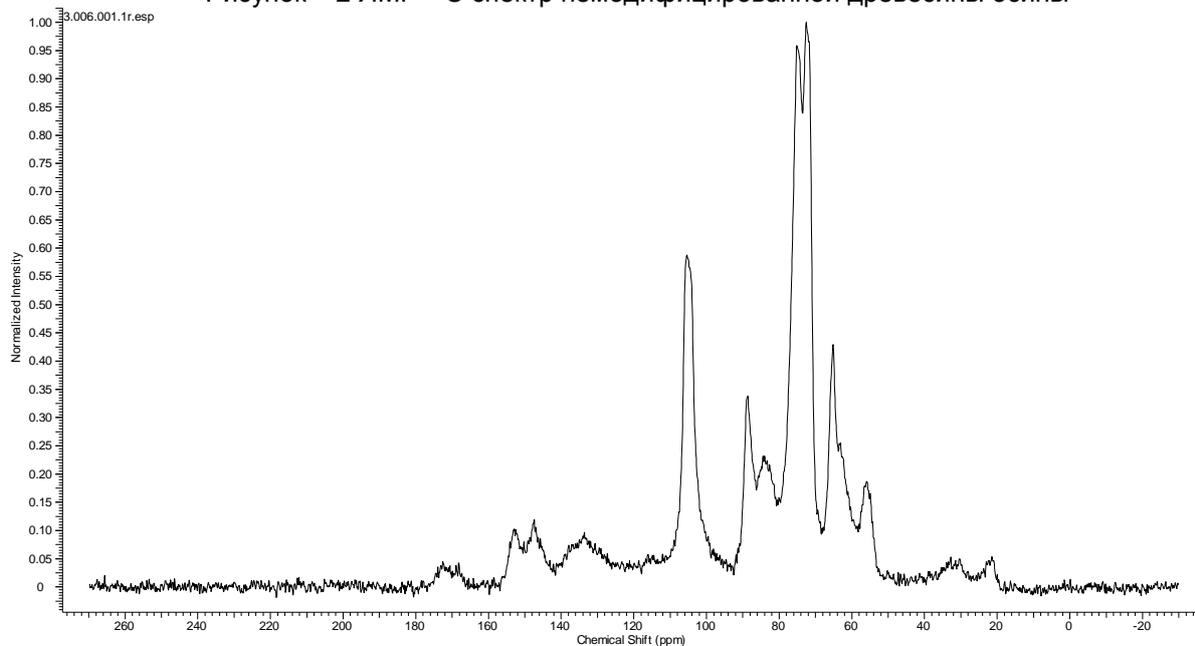


Рисунок – 3 ЯМР ¹³С спектр древесины осины, модифицированной методом ВАГ

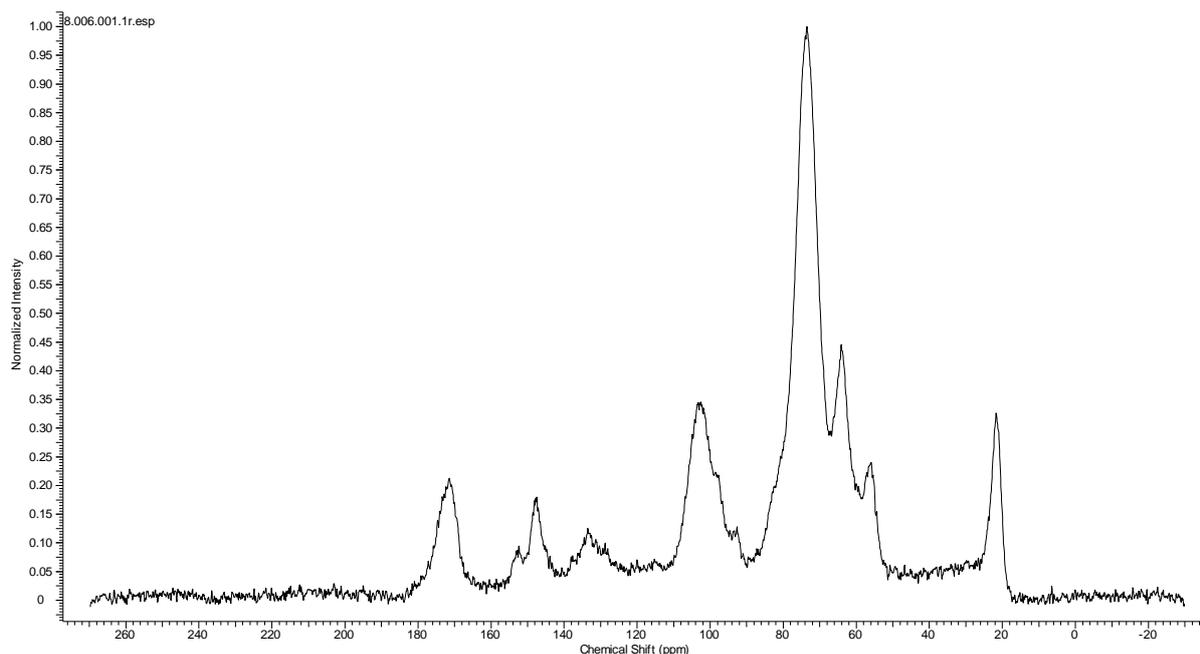


Рисунок 4 – ЯМР ^{13}C спектр водного экстракта модифицированной древесины осины

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На ЯМР спектре немодифицированной древесины осины наблюдается ярко выраженный интенсивный сигнал в области 178-164 м.д., свидетельствующий о наличии свободных карбоксильных групп в фенолпропановых единицах (ФПЕ) лигнина или сложноэфирных групп. После обработки древесины осины методом ВАГ интенсивность этого пика снижается. Снижение интенсивности сигнала, по видимому, происходит в результате протекания реакции деацилирования, и перехода образующихся алифатических кислот в водорастворимое состояние. Увеличение кислотности среды лигноцеллюлозной массы, полученной в результате обработки древесины осины методом ВАГ в сравнении с кислотностью неактивированной древесины подтверждает факт образования алифатических кислот.

В результате обработки древесины осины паром высокого давления на ЯМР ^{13}C спектрах происходит изменение соотношения интенсивностей сигналов в области 153 м.д. и 147 м.д., характеристическими для синергильных и гваяцильных ФПЕ соответственно. Если в исходной древесине осины количество синергильных ФПЕ преобладает над содержанием гваяцильных единиц [1], то после модифицирования сигнал в области 153 м.д. и 147 м.д. находятся на одном уровне. Это может свидетельствовать о том, что в процессе ВАГ происходит демеоксилирование ФПЕ

лигнина. Предположительно в результате баротермической обработки происходит демеоксилирование только одной метоксильной группы синергильных ФПЕ. При этом демеоксилирование гваяцильных ФПЕ не происходит, о чем свидетельствует отсутствие сигнала в области 165-162 м.д. на спектрах модифицированной древесины осины, характерного для *l*-оксифенолпропановых единиц.

Присутствие характеристических сигналов ФПЕ лигнина на ЯМР ^{13}C спектрах водного экстракта подтверждает литературные данные [7] о том, что в процессе ВАГ часть макромолекул лигнина разрушается до водорастворимого состояния.

Сохранение интенсивности сигнала в области 105 м.д. (область C_1 углеродного атома при гликозидной связи целлюлозы), на ЯМР ^{13}C спектрах немодифицированной древесины осины и древесины осины подвергнутой ВАГ подтверждает тот факт, что целлюлоза после ВАГ сохраняет свою полимерную цепь.

При этом на ЯМР ^{13}C спектрах водного экстракта присутствует интенсивный сигнал в области 109-90 м.д., характерный для C_1 гликозидной связи гемицеллюлоз. Сохранение интенсивности сигнала в области 105 м.д. на ЯМР ^{13}C спектрах модифицированной древесины осины и присутствие сигнала, характерного для C_1 гликозидной связи гемицеллюлоз позволяет сделать вывод, что в процессе баротермической обработки гидролизу подвержены именно гемицеллюлозы.

Из литературы [8] известно, что при гидролизе гемицеллюлоз в растворе присутствуют наряду с олигосахаридами и моносахаридами.

В результате воздействия гидролизующего агента при повышенной температуре моносахариды могут гидрализироваться дальше с образованием фурфурола и оксиметилфурфурола, которые в условиях кислотного гидролиза могут взаимодействовать с лигнином с образованием «лигногуминового комплекса». О чем свидетельствует темная окраска получаемого волокнистого полуфабриката и отсутствием свободного фурфурола в модифицированной древесине осины.

Уменьшение интенсивности сигнала в области 83 м.д. свидетельствует о том, что в процессе ВАГ в макромолекулах лигнина разрывается часть простых β -О-4 связей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ данных ЯМР ^{13}C спектроскопии показал:

1. В результате обработки древесины осины изменениям в структуре в основном подвержены гемицеллюлозная и лигнинная часть древесины.

2. В лигнинной части протекают реакции деметоксилирования, разрыв β -О-4 связей, реакции деацетилирования.

3. Целлюлоза в условиях ВАГ сохраняет свою полимерную цепь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции) – М.: Лесная промышленность, 1988. – 512 с.

2. Салин Б. Н., Исследование физико-механических свойств композиционных материалов из древесины, полученных без использования связующих веществ // Экспериментальные методы в физике структурно – неоднородных сред под ред Старцева О.В.- Барнаул: Изд – во АГУ, 1997. – 47 с.

3. Зиятдинова Д. Ф., Просвирников Д. Б., Сафин Р. Г., Байгильдеева Е. И. Комплексная переработка древесных отходов паровзрывным методом в аппарате высокого давления // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – №2. – С. 124-130.

4. Зиятдинова Д. Ф., Сафин Р. Г. Современное состояние техники и технологии производства древесной массы сбросом давления. // Вестник казанского технологического университета. – 2009. – №7. – С.53-57.

5. Зиятдинова Д. Ф., Сафин Р. Г., Просвирников Д.Б. Исследование влияния высокотемпературной обработки на свойства продуктов, полученных методом паровзрывного гидролиза лигноцеллюлозного материала // Вестник казанского технологического университета. – 2012. – №12. – С. 58-66.

6. Беушева О. С. Ресурсосберегающая технология переработки отходов древесины лиственницы: Автореф. диссертации на соискание учёной степени канд. тех. наук. – Барнаул., 2009. – 20 с.

7. Слащинин, Г. А., Евремов А. А., Кузнецова С.А. и др. Поведение компонентов древесины в условиях гидротермолиза в потоке перегретого водяного пара // Термическая обработка древесины и ее компонентов. – Красноярск. – 1988. – С.79-80.

8. Домбург Г. Э., Шаропова Т. Е., Исследование компонентов древесины в процессе ее термической обработки. // Химия древесины. – 1984. – №1. – С. 77-82.

УДК 661.728.7:577.152.3

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ СОЛОМЫ ПШЕНИЦЫ

Н.Г. Комарова, Е.Р. Шахторина

Исследован процесс модифицирования соломы пшеницы дихлордиметилсиланом. Проанализировано влияние предварительной обработки (предгидролиз и взрывной автогидролиз) и условий силилирования на прирост массы и содержание связанного кремния.

Ключевые слова: солома пшеницы, физико-химическое модифицирование, силилирование, дихлордиметилсилан.