

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.

ВВЕДЕНИЕ

Солома злаковых и бобовых зерновых культур, стебли льна и других растений, остающиеся после обмолота, являются ценным источником лигноцеллюлозного сырья. Целлюлоза является основным веществом соломы, обеспечивающим ее упругость и механическую прочность. Преимущество отходов однолетних сельскохозяйственных культур перед другим сырьем связано с тем, что это многофункциональный, дешевый, экологически чистый, быстро возобновляемый ресурс, широко распространенный на территории Российской Федерации [1]. Уменьшение водопоглощения, повышение гидрофобности является важнейшим условием сохранения эксплуатационных характеристик и увеличения долговечности материалов. Для создания водостойких и гидрофобных материалов широко используют кремнийорганические соединения (КОС)[2-5]. Большинство химических превращений КОС основано на химической инертности связей Si-C и высокой реакционной способности связей Si-Hal.

Целью данной работы является изучение глубокого физико-химического модифицирования соломы пшеницы, методом силилирования дихлордиметилсиланом, изучение влияния условий предварительной подготовки сырья (предгидролиз, взрывной автогидролиз (ВАГ)), а также определение оптимальных условий модифицирования по приросту массы и содержанию связанного кремния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований использовали измельченную солому, просеянную на ситах, отбирая фракцию 0,63 - 1,25 мм. Удаление экстрактивных веществ проводили в аппарате Сокслета спиртобензольной смесью (соотношение 1:1 по объему) в течение 8 часов. Для удаления гемицеллюлоз измельченную солому подвергали гидролизу.

Силилирование соломы дихлордиметилсиланом проводили в среде толуола в присутствии пиридина при непрерывном барботировании азота через реакционные смеси при определенной температуре в интервале от 22 до 70 °С в течение определенного времени: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 и 8 часов. Продукты высаживали в петролейный эфир, в котором растворяется непрореагировавший силилирующий агент, отфильтровывали, промывали, высушивали до постоянной массы. Прирост массы рассчитывали относительно массы исходной навески. Конечный прирост массы определяли по результатам трех параллельных опы-

тов, расхождение между результатами не превышало 0,02%.

Лигнин определяли с 72%-ной серной кислотой методом в модификации Комарова [6].

ВАГ проводили в течение 5 минут при температурах 200 и 220 °С.

Содержание кремния (в %) определяли сжиганием на воздухе в платиновом тигле в муфельной печи. Проведен качественный и количественный анализ полученных продуктов на содержание связанного кремния, реакцией Бейльштейна установлено наличие связанного хлора. В ИК-спектрах продуктов силилирования наблюдаются полосы поглощения в областях 1090-1020 см⁻¹ (колебания связи Si - O - C); 2940-2860 см⁻¹ (валентные колебания связей в группах CH₃); 3750-3125 см⁻¹ (валентные колебания OH-групп), что говорит о неполном замещении гидроксильных групп.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Использованы две схемы модифицирования, различающиеся способами предварительной подготовки сырья: предгидролиз и взрывной автогидролиз. Полученные в результате предварительной обработки продукты силилировали дихлордиметилсиланом. Рассмотрено влияние предварительной обработки и условий модифицирования на прирост массы и содержание кремния в продуктах. Результаты модифицирования предгидролизованной соломы представлены в таблице 1.

Из результатов, приведенных в таблице 1, следует, что при увеличении продолжительности процесса от одного до восьми часов и температуре от 22 до 70 °С значения прироста массы и содержания кремния в случае модифицирования соломы, подвергнутой предгидролизу, проходят через максимум. Однако температура процесса не может быть больше 70 °С, так как ограничивается температурой кипения диметилдихлорсилана. Очевидно, для достижения максимальных значений необходимо изменение других параметров процесса, что повлечет значительное усложнение оборудования и проведение дополнительных исследований.

При увеличении продолжительности модифицирования от одного до восьми часов при температуре 60 °С оптимальный прирост массы был достигнут через 5 часов от начала реакции и составил 6,58%; содержание связанного кремния в данных условиях равно 3,87%.

ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ПРОДУКТЫ ПИТАНИЯ

Взрывной автогидролиз разрушает надмолекулярную структуру лигноцеллюлозных материалов и увеличивает доступность гидроксильных групп [7].

Таблица 2 показывает, что при увеличении продолжительности процесса от одного до восьми часов и температуры от 22 до 70 °С значения прироста массы и содержания связанного кремния проходят через максимум, как и для предгидролизованной соломы.

Наибольшие значения прироста массы (10,34 %) и содержания связанного кремния (7,02 %) были достигнуты при температуре 60 °С и продолжительности процесса 4 часа, следовательно эти условия являются оптимальными по приросту массы и содержанию связанного кремния для процесса силилирования соломы пшеницы, подвергнутой ВАГ при 200 °С.

Таблица 1-Влияние температуры и продолжительности силилирования на прирост массы и содержание кремния в предгидролизованной соломе

Время, ч	Температура, °С											
	22		30		40		50		60		70	
	Δm, %	[Si], %	Δm, %	[Si], %	Δm, %	[Si], %	Δm, %	[Si], %	Δm, %	[Si], %	Δm, %	[Si], %
1	-0,52	-0,07	0,01	0,01	0,33	0,66	1,68	0,9	2,45	1,34	1,87	0,47
2	-0,05	-0,02	0,41	0,87	1,32	0,75	2,16	1,23	3,47	2,31	1,55	0,61
3	0,43	0,75	1,28	0,93	2,25	0,95	3,15	1,62	4,71	2,54	2,07	0,67
4	0,79	0,70	2,55	1,33	3,53	1,87	4,69	2,21	5,49	3,73	2,61	1,62
5	1,62	1,01	3,11	1,52	4,12	2,00	5,01	2,36	6,58	3,87	2,91	1,03
6	1,96	0,82	3,17	1,89	5,4	2,66	6,3	3,28	7,37	4,09	3,76	1,53
7	2,05	0,87	3,27	1,94	5,41	2,71	6,49	3,14	7,85	4,11	4,28	1,58
8	2,01	0,89	3,13	1,82	3,77	1,93	5,16	2,48	5,38	2,57	3,97	1,59

Для образца соломы пшеницы, модифицированного методом ВАГ при 220 °С, максимальное значение по содержанию связанного кремния (4,85 %) достигнуто при четырехчасовой продолжительности процесса при температуре 50°С, прирост массы образца составил 9,31% (таблица 3). При увеличении продолжительности более 4 часов наблюдалось уменьшение прироста массы и содержания кремния, и дальнейшее увеличение продолжительности процесса нецелесообразно. Вероятно, большая продолжительность при достаточно высоких для данной системы температурах приводит к преобладанию деструктивных процессов: сильнополярные комплексы, иницирующие силилирование, при высоких температурах распадаются, активный катион не образуется и на **практике**

наблюдается снижение прироста массы и содержания связанного кремния.

При сравнении результатов модифицирования образцов соломы, подвергнутых ВАГ при T= 200°С и 220 °С, установлено, что в первом случае максимальное содержание связанного кремния составило 7,02 %, прирост массы 10,34 %, что больше, чем во втором, которые равны 4,85 % и 9,31 %, соответственно. Вероятно, повышение температуры ВАГ приводит к преобладанию процессов конденсации лигноцеллюлозного комплекса, и снижению содержания гидроксильных групп. Данные значения прироста и содержания кремния взяты при 60 °С и продолжительности 4 часа.

ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ПРОДУКТЫ ПИТАНИЯ

Таблица 2 - Влияние температуры и продолжительности силилирования на прирост массы и содержание кремния в образцах соломы, подвергнутых ВАГ (200°C)

Время, ч	Температура, °C											
	22		30		40		50		60		70	
	$\Delta m, \%$	[Si], %	$\Delta m, \%$	[Si], %	$\Delta m, \%$	[Si], %	$\Delta m, \%$	[Si], %	$\Delta m, \%$	[Si], %	$\Delta m, \%$	[Si], %
1	-1,89	0,27	-0,81	0,45	0,27	0,54	3,51	1,89	3,78	2,07	2,16	0,54
2	-1,35	0,54	0,09	0,63	1,26	0,72	3,96	2,25	4,59	3,06	3,42	1,35
3	0,36	0,63	0,99	0,72	2,97	1,26	6,12	3,15	6,84	3,69	3,6	1,17
4	0,81	0,72	2,07	1,08	4,59	2,43	7,65	3,60	10,34	7,02	4,05	2,52
5	1,44	0,90	3,51	1,71	6,12	2,97	8,01	3,78	9,36	5,85	3,06	1,08
6	2,16	0,90	3,78	2,25	5,85	2,88	6,39	3,33	7,29	4,05	2,43	0,99
7	2,97	1,26	3,80	2,25	5,22	2,61	5,76	2,79	6,21	3,06	1,71	0,63
8	3,06	1,35	3,87	2,25	3,69	1,89	4,68	2,25	5,85	2,79	0,90	0,36

Таблица 3 - Влияние температуры и продолжительности силилирования на прирост массы и содержание кремния в соломе, подвергнутой ВАГ (220°C)

Время, ч	Температура, °C											
	22		30		40		50		60		70	
	$\Delta m, \%$	[Si], %	$\Delta m, \%$	[Si], %	$\Delta m, \%$	[Si], %	$\Delta m, \%$	[Si], %	$\Delta m, \%$	[Si], %	$\Delta m, \%$	[Si], %
1	-4,56	0,10	-3,42	0,29	-2,66	0,38	3,33	1,33	0,57	0,19	1,52	0,67
2	-3,99	0,19	-2,76	0,38	-1,81	0,48	5,32	2,09	2,28	0,86	2,76	1,24
3	-2,95	0,29	0,29	0,57	1,52	0,67	6,94	3,23	3,61	1,33	3,23	1,43
4	0,57	0,38	1,33	0,76	2,09	0,76	9,31	4,85	5,13	2,09	3,52	1,52
5	0,86	0,48	1,81	1,05	2,66	1,05	7,98	3,71	5,32	2,19	1,81	1,05
6	1,24	0,57	2,09	1,33	3,33	1,24	6,18	2,95	4,47	2,19	1,43	0,67
7	2,00	0,67	2,38	1,52	4,09	1,71	4,66	2,47	5,42	2,28	0,76	0,57
8	1,81	0,76	2,57	1,05	2,97	1,61	5,89	2,76	3,04	1,81	0,29	0,48

Показано влияние содержания остаточного лигнина на силилирование. В предгидролизованной соломе содержание лигнина составило 48,9%, что значительно превышает содержание лигнина в соломе, подвергнутой ВАГ при T=200 °C (18,6 %), а при T=220 °C – 21,5 %. Увеличение содержания лигнина понижает содержание связанного кремния.

Сравнивая реакционную способность соломы пшеницы, подвергнутой взрывному автогидролизу, и соломы пшеницы, подвергнутой предгидролизу, в реакциях с дихлордиметилсиланом, можно сделать вывод, что целлюлоза соломы, подвергнутая ВАГ, более реакционноспособна, что очевидно связано с более высокой доступностью гидроксильных групп. Поэтому реакцию силилирования соломы, подвергнутой взрывному автогидролизу, можно проводить в менее жестких условиях. Экологическая чистота и принципиальная простота метода взрывного автогидролиза говорят в пользу расширения его применения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен сравнительный анализ реакционной способности предгидролизованной соломы пшеницы и соломы, подвергнутой взрывному автогидролизу при температурах

УДК 661.728.7:577.152.3

АЦИЛИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ СИСТЕМОЙ «УКСУСНАЯ КИСЛОТА – ВЫСШАЯ КАРБОНОВАЯ КИСЛОТА – ТИОНИЛХЛОРИД»

Д.Д. Ефрюшин, О.С. Беушева, Д.П. Финк

В результате обработки древесины осины системой «уксусная кислота – высшая карбоновая кислота - тионилхлорид» с последующей отбелкой получены смешанные сложные эфиры целлюлозы. Изучено строение ацилированных продуктов методом ИК- и ЯМР ¹³C спектроскопии.

Ключевые слова: древесина осины, сложные смешанные эфиры целлюлозы, высшая карбоновая кислота, лигноцеллюлозный материал, трифторуксусная кислота, тионилхлорид

ВВЕДЕНИЕ

Среди сложных смешанных эфиров целлюлозы с карбоновыми кислотами наибольшее промышленное применение получили эфиры, содержащие в связанном виде уксусную и одну из карбоновых кислот: пропионовую, масляную, валериановую, стеариновую, фталевую и бензойную [1].

Наличие в макромолекуле сложного эфира целлюлозы двух различных замести-

телей придаёт совершенно новые свойства, зависящие от общей степени замещения, природы заместителей и их соотношения в продукте. В отличие от ацетата целлюлозы смешанные сложные эфиры целлюлозы позволяют улучшить растворимость в органических растворителях и расширить их число, повысить эластичность, гидрофобность, диэлектрические свойства, понизить температуру плавления и стеклования [2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стейнифорт А.Р. Солома злаковых культур. –М.: Колос, 1983. –С.77-178.
2. Семенов В.В., Гидрофобизация древесностружечных и древесноволокнистых плит кремнийорганическими мономерами и жидкостями // Химия растительного сырья, 2009. - № 4. – с. 177-181.
3. Комарова Н.Г., Гордеева Е.С. Изучение процесса силилирования древесины березы // Ползуновский вестник, 2008. - № 3. – с. 295-298.
4. Комарова Н.Г., Забродина И.В. Модифицирование промышленных отходов древесины сосны дихлордиметилсиланом // Ползуновский вестник, 2009. - № 3. – с. 304-307.
5. Комарова Н.Г., Струлева Е.С. Исследование силилирования отходов древесины осины дихлордиметилсиланом // Ползуновский вестник, 2010. - № 3. – с. 228-230.
6. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. –М.: Экология, 1991. – 320 с.
7. Бобров Ю.А., Жалина В.А. Взрывной способ получения древесной массы // Химия растительного сырья. - 2005. - №2. - С. 15 - 20.