

происходит значительное разрушение надмолекулярной структуры компонентов древесины с разрывом сильных межмолекулярных водородных связей, что подтверждается симметрией полосы поглощения непрореаги-

ровавших гидроксильных групп в области 3460 см^{-1} в ИК-спектрах ацелированных образцов древесины и данными рентгенодифрактометрических измерений (таблица 2).

Таблица 2

Изменение степени кристалличности (X) и поперечных размеров кристаллита (L) целлюлозы в древесине осины и сосны при ее ацелировании в трифторуксусной кислоте

Продолжительность, мин	Осина				Содержание связанной уксусной кислоты, %	Сосна			
	ТФУК		ТФУК+УА			ТФУК		ТФУК+УА	
	X	L	X	L		X	L	X	L
0	0,68	4,0	0,63	4,0	-	0,69	4,0	0,69	4,0
5	0,68	4,0	0,30	-	18,3	0,69	4,0	0,20	-
15	0,68	4,0	0	-	40,8	0,69	4,0	0	-
30	0,68	3,5	0	-	54,8	0,68	4,0	0	-

Анализ этой таблицы показывает, что целлюлоза в древесине аморфизуется под действием ацелирующей смеси, содержащей трифторуксусную кислоту и уксусный ангидрид значительно быстрее, чем под действием чистой кислоты, что совпадает с данными топомического протекания процесса ацелирования выделенной целлюлозы [6].

Таким образом, разрушение надмолекулярной структуры целлюлозы под действием ацелирующей смеси является результатом совокупного действия трифторуксусной кислоты и ацелирующего агента и в большей степени зависит от протекания химической реакции, чем от действия органического растворителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Решение о выдаче патента Способ получения сложных эфиров целлюлозы / Чемерис М.М., Мусько Н.П. и др. № 93-036502/04/036099/ от 10.04.95.

2. Чемерис М.М., Мусько Н.П. и др. Получение сложных эфиров целлюлозы из ацилированной древесины // ИВУЗ. Лесной журнал. – 1998. – № 5. – С. 118-122.

3. Блудова О.С., Кленкова Н.И. и др. Ацилирование целлюлозы некоторыми алифатическими карбоновыми кислотами в связи со структурными изменениями целлюлозы // Журн. Прикл. Химии. – 1984. – № 3. – С. 603-610.

4. Исследование параметров кристаллической структуры целлюлозы в древесине и влияние на них делигнифицирующих реагентов / М.Я.Иоелович, Г.П.Веверис и др. // Тез. докл. 3-го науч. семинара «Строение древесины и его роль в процессах делигнификации». – г. Рига, 1986. – С. 127.

5. А.С.1043211 СССР. Способ получения целлюлозы / М.М. Чемерис, Н.П. Мусько и др. // БИ. – 1983. – № 35. – С. 20.

6. Иоелович М.Я., Чемерис М.М. и др. Изучение надмолекулярной структуры триэфиров целлюлозы // Химия древесины. – 1991. – № 1. – С. 51-54.

СИЛИРИРОВАНИЕ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Н.Г. Комарова, О.В. Новикова, М.П. Чернов

Осуществлены глубокое модифицирование и сравнительный анализ процессов силирирования целлюлозы, древесины осины и лигнина 1,1,1,3,3,3 – гексаметилдисилазаном, 1,3 - бис - (триметилсиллил) - 2,2,4,4 – тетраметилциклодисилазаном и винилтрихлорсиланом. Исследовано влияние условий процесса на выход продуктов и содержание связанного кремния. Изучены некоторые свойства полученных продуктов.

ВВЕДЕНИЕ

Расширение производств, связанных с деревообработкой ставит перед исследователями задачу поиска путей переработки отходов. В последние годы наблюдается уве-

личение числа способов глубокого химического модифицирования всего лигноцеллюлозного комплекса, что представляет большой научный и практический интерес.

Имеется ряд публикаций посвященных поверхностному модифицированию (путем пропитки) изделий из древесины различными кремнийорганическими соединениями (КОС) с целью придания им ценных эксплуатационных свойств. В результате чего достигалось улучшение прочностных характеристик, огнестойкости, погодоустойчивости, повышение антифрикционных свойств, формоустойчивости и износостойкости [1-3].

Работы, изучающие глубокое химическое модифицирование кремнийорганическими соединениями лигнина, имеют пока только научное значение. Пути применения модифицированного лигнина авторами не предлагаются [4-5].

Исследования глубокого модифицирования кремнийорганическими соединениями целлюлозы не многочисленны. В результате модифицирования образуются кремнийсодержащие эфиры целлюлозы.

Целью данной работы является исследование процесса глубокого модифицирования различными кремнийорганическими соединениями лигноцеллюлозного материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали предварительно обессмоленную и предгидролизованную древесину осины и целлюлозу Приозерского комбината.

Для модифицирования были использованы следующие агенты 1,1,1,3,3,3 – гексаметилдисилазан (ГМДС), 1,3 - бис - (триметилсиллил) - 2,2,4,4 – тетраметилциклодисилазан (ТМДС) и винилтрихлорсилан (ВТХС).

Модифицирование ГМДС и ТМДС осуществляли при температуре 112 °С в течение определенного времени в среде пиридина. Модифицирование ВТХС проводили в среде толуола в присутствии пиридина. Пиридин добавляли в реакционную смесь в количестве, необходимом для связывания HCl, исходя из предположения, что потенциальным источником образования HCl является весь хлор ВТХС. КОС не стойки к воздействию влаги воздуха, поэтому для устранения воздуха и аммиака, выделяющегося при реакции, модифицирование проводили в токе азота.

Продукт высаживали в петролейный эфир, отфильтровывали через стеклянный фильтр, промывали петролейным эфиром и подсушивали на фильтре. Промывку завершали водой. Продукт высушивали до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 50 – 55 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

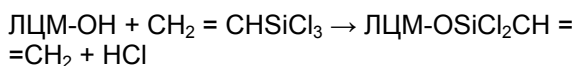
В связи с тем, что глубокое химическое модифицирование кремнийорганическими соединениями древесины не изучено, нами была поставлена цель изучения силилирования древесины. Для оценки направления химического процесса было проведено модифицирование целлюлозы.

В работе [6] при силилировании лигнина ГМДС и ВТХС были отработаны оптимальные условия реакции по содержанию кремния и выходу продукта. Эти условия были перенесены нами на процесс модифицирования древесины и целлюлозы.

Основная роль пиридина, вероятно, заключается в образовании сильнополярных комплексов, которые нестабильны и диссоциируют уже при комнатной температуре, образуя активный катион, инициирующий силилирование [7].

Сущность реакции силилирования гидроксилсодержащих соединений ГМДС заключается в переходе триметилсилильной группы от азота к кислороду. Механизм превращений этого типа был исследован в работе [8] на лигнине. Предполагаем, что реакция ГМДС с целлюлозой и древесиной будет протекать по аналогичной схеме. Исследования механизма силилирования целлюлозы и древесины ТМДС в литературе не обнаружены.

Модифицирование ВТХС вероятно протекает по следующей схеме:



Получение кремнийсодержащих ЛЦМ подтверждено качественными реакциями на кремний всех полученных продуктов, а также анализом остатка полученного при сжигании продуктов силилирования. Продукты модифицирования ВТХС содержат хлор, что также было подтверждено качественной реакцией.

Строение полученных продуктов было подтверждено данными ИК – спектроскопии. В спектрах продуктов силилирования ГМДС, ТМДС и ВТХС наблюдаются полосы поглощения в областях 1090 – 1020 см⁻¹ (колебания связи Si-O-C); 2940 – 2860 см⁻¹ (валентные колебания связей в группах CH и CH₂); 3750 – 3125 см⁻¹ (валентные колебания OH-групп), что говорит о неполном замещении.

В спектрах продуктов модификации ВТХС содержатся полосы поглощения в областях 3095 – 3010 см⁻¹ (валентные колебания связи =CH); 1680 – 1640 см⁻¹ (колебания связи – C=C –).

В спектрах продуктов силилирования ТМДС и ГМДС имеются полосы поглощения при 1250 см^{-1} (деформационные колебания метильной группы в Si-CH_3); 880 см^{-1} (валентные колебания Si-CH_3 в группе $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

В ходе исследования было рассмотрено влияние природы ЛЦМ и силилирующих агентов на прирост массы и содержание кремния в продуктах силилирования. По результатам, представленным в таблице 1, можно предположить, что продолжительность процесса силилирования лигнина ГМДС (4 часа), по-

видимому, является оптимальной и при силилировании древесины (прирост массы 3,2 %, содержание кремния 0,2 %), так как увеличение прироста массы и содержания кремния при 8-ми часовом процессе не происходит. Наблюдается увеличение прироста массы и содержания кремния при модифицировании целлюлозы по сравнению с древесиной (таблица 1), что, по-видимому, объясняется более легкой доступностью гидроксильных групп целлюлозы для данных силилирующих агентов, по сравнению с древесиной.

Таблица 1

Влияние природы ЛЦМ и силилирующих агентов на прирост массы и содержание кремния

Объект исследования	Модифицирующий агент	Время, ч	Прирост массы, %	Содержание кремния, %
Д	ГМДС	4	3,2	0,20
Ц	ГМДС	4	5,5	0,30
Д	ТМДС	4	1,5	0,01
Ц	ТМДС	4	2,5	0,20
Д	ГМДС	8	1,5	0,05

При модификации ВТХС наблюдается увеличение прироста массы и количества кремния при силилировании древесины, по сравнению с целлюлозой. По-видимому, ма-

лые размеры молекулы ВТХС, в отличие от ГМДС и ТМДС, обеспечивают более легкое его проникновение в древесину (таблицы 2 и 3).

Таблица 2

Влияние природы ЛЦМ, продолжительности и температуры силилирования винилтрихлорсиланом на прирост массы (%)

Объект исследования	Т, °С	Время, ч			
		1,0	3,0	4,0	6,0
Д	40	7,4	9,4	8,7	6,4
Ц		4,5	5,6	2,9	1,9
Д	60	19,3	31,1	15,4	14,7
Ц		12,4	29,4	20,4	13,7
Д	70	10,4	10,6	10,9	9,1
Ц		8,1	9,9	8,8	7,5

Таблица 3

Влияние природы ЛЦМ, продолжительности и температуры силилирования винилтрихлорсиланом на содержание кремния (%)

Объект исследования	Т, °С	Время, ч			
		1,0	3,0	4,0	6,0
Д	40	5,0	7,6	2,5	2,0
Ц		2,0	2,5	1,6	1,0
Д	60	6,5	8,5	4,3	3,7
Ц		5,3	6,1	5,6	2,9
Д	70	3,3	3,6	3,9	2,1
Ц		2,8	3,4	2,9	1,6

СИЛИЛИРОВАНИЕ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Сравнивая полученные нами результаты по силилированию целлюлозы и древесины с литературными данными по силилированию лигнина, можно сделать заключение о более высокой реакционной способности гидроксильных групп лигнина. Так содержание кремния в продукте модифицирования щелочного березового лигнина ГМДС при продолжительности процесса 4 часа, составила 9,5 %, а ВТХС при продолжительности процесса 1 час и температуре 70 °С – 15,0 %.

При сравнении результатов таблиц 1 - 3 видно, что наиболее реакционноспособным, судя по приросту массы и содержанию кремния для древесины, целлюлозы и лигнина, является ВТХС. ГМДС является более реакционноспособным, по сравнению с ТМДС. Это можно объяснить влиянием стерического фактора. Так как значения прироста массы и содержания кремния в продуктах силилирования целлюлозы и древесины ГМДС и ТМДС не значительны, более подробно влияние условий модифицирования на процесс было исследовано на примере силилирования ЛЦМ винилтрихлорсиланом.

По результатам таблиц 2 и 3 видно, что при увеличении продолжительности процесса от 1 до 6 часов и температуры от 40 до 70 °С значения прироста массы и содержания

кремния проходят через максимум. Увеличение продолжительности силилирования более 4 часов и повышение температуры выше 60 °С приводит к деструктивным процессам силилированного ЛЦМ. В результате чего прирост массы и содержание кремния в продуктах снижается. Таким образом, оптимальными условиями силилирования по приросту массы и количеству кремния в продуктах модификации ВТХС, являются время 3 – 4 часа и температура 60 °С, при которых достигнут прирост массы для кремнийсодержащей древесины 31,1 %, содержание кремния 8,5 %; для кремнийсодержащей целлюлозы 29,4 и 6,1 %, соответственно, что соответствует степени замещения меньше единицы.

В таблице 4 приведены данные термогравиметрического анализа, а именно, температуры начала потерь массы, потерь при максимальной скорости потери массы и остаток при 450 °С. Продукты силилирования целлюлозы и древесины начинают разлагаться при более низкой температуре, чем исходные древесина и целлюлоза. Однако остатки при 450 °С большинства модифицированных продуктов превышают остатки исходных целлюлозы и древесины.

Таблица 4
Влияние природы ЛЦМ и силилирующих агентов на термическую устойчивость продуктов модифицирования

Продукт	Температура при 5 % потере массы, °С	Температура при 10 % потере массы, °С	Потери массы при максимальной скорости потери		Остаток при 450 °С, %
			Т, °С	%	
Д (предгидр.)	181	243	265	37,0	7,0
Д (ТМДС, 4 ч.)	112	193	260	36,0	4,0
Д (ГМДС, 4 ч.)	147	220	260	33,0	13,0
Д (ГМДС, 8 ч.)	168	198	240	28,0	10,0
Д (ВТХС, 3ч 60 °С)	110	210	240	22,0	43,0
Ц (исходная)	125	225	260	41,0	17,0
Ц (ТМДС, 4 ч)	100	235	240	42,0	9,0
Ц (ГМДС, 4 ч)	223	235	260	44,0	10,0
Ц (ВТХС, 3ч 60 °С)	80	130	240	44,0	25,0

Продукты модифицирования древесины и целлюлозы ВТХС на начальной стадии разложения отличаются меньшей термостойкостью по сравнению с другими кремнийсодержащими продуктами и исходными целлюлозой и древесиной. Однако при повышении температуры скорость потери массы замедляется и массы остатков при 450 °С превышают массы остатков других образцов. Более подробно динамика процесса разложения приведена в таблице 5.

Как следует из данных таблицы 5 продукты силилирования ВТХС характеризуются большей термостойкостью в области 300 – 500 °С по сравнению с исходными древесиной и целлюлозой.

Потери массы продуктов модифицирования целлюлозы и древесины ТМДС и ГМДС близки к потерям массы исходных древесины и целлюлозы, что можно объяснить низким содержанием связанного кремния.

Продукты силилирования целлюлозы ГМДС являются более термостойкими в области 100 – 500 °С, по сравнению с продуктами силилирования целлюлозы ТМДС. Это коррелирует с результатами содержания кремния. Продукты модифицирования древесины ГМДС также характеризуются большей термостойкостью в области 200 – 500 °С, по сравнению с продуктами модификации древесины ТМДС. Продукты силилирования древесины ГМДС при продолжительности процесса 4 часа, являются более термически

устойчивы в области 200 – 400 °С, по сравнению с продуктами полученными при продолжительности процесса 8 часов, что также коррелирует с результатами по содержанию кремния.

Полученные кремнийсодержащие продукты подвергались анализу на растворимость в хлороформе, ацетоне, спирте, диоксане, при комнатной температуре и при нагревании. Все кремнийсодержащие продукты практически не растворимы в данных органических растворителях.

Таблица 5

Влияние природы ЛЦМ и силилирующих агентов на термическую устойчивость продуктов модифицирования в различных температурных интервалах

Т, °С	Потери массы, %								
	Ц (исходная)	Ц (ВТХС, 3/60)	Ц (ТМДС, 4 ч.)	Ц (ГМДС, 4 ч.)	Д (предгидр.)	Д (ВТХС, 3/60)	Д (ТМДС, 4 ч.)	Д (ГМДС, 4 ч.)	Д (ГМДС, 8 ч.)
100	4,0	7,0	4,0	2,0	3,0	4,0	3,0	3,0	2,0
200	7,0	29,0	7,0	4,0	6,0	9,0	8,0	6,0	7,0
300	65,0	58,0	77,0	75,0	65,0	39,0	74,0	63,0	67,0
400	75,0	68,0	83,0	82,0	74,0	52,0	91,0	78,0	81,0
500	84,0	81,0	99,0	96,0	97,0	62,0	97,0	97,0	97,0

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Осуществлено силилирование целлюлозы и древесины 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазаном (ГМДС), 1,3-бис-(триметилсилил)-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазаном (ТМДС) и винилтрихлорсиланом (ВТХС). Полученные продукты идентифицированы с помощью качественного, количественного анализа и ИК-спектроскопии.

Проведен сравнительный анализ реакционной способности древесины, целлюлозы и щелочного лигнина (данные по силилированию лигнина взяты из литературы) в реакциях силилирования ГМДС, ТМДС и ВТХС. Установлено, что более высокой реакционной способностью обладает лигнин, а реакционная способность целлюлозы и древесины зависит от силилирующего агента.

Исследовано влияние природы модифицирующего агента в реакциях силилирования целлюлозы и древесины. При модифицировании ГМДС и ТМДС большую реакционную способность проявила целлюлоза, а при модифицировании ВТХС древесина. В реакциях силилирования целлюлозы, древесины и лигнина ГМДС, ТМДС и ВТХС наиболее высокую реакционную способность проявил ВТХС.

Исследовано влияние продолжительности и температуры процесса силилирования

древесины и целлюлозы ВТХС на прирост массы и содержание кремния. Определены оптимальные условия процесса: время 3 – 4 часа; температура 60 °С. Прирост массы в этих условиях составил: при силилировании древесины 31,1 %, целлюлозы 29,4 %; содержание кремния составило 8,5 и 6,1 %, соответственно.

Оценена термическая устойчивость продуктов модифицирования целлюлозы и древесины. Определены температуры начала потерь массы, потерь массы при максимальной скорости разложения, температурные интервалы минимальных и максимальных потерь. Продукты силилирования целлюлозы и древесины ГМДС и ТМДС близки по термостойкости к исходным целлюлозе и древесине. А продукты силилирования целлюлозы и древесины ВТХС характеризуются большей термостойкостью в области 300 – 400 °С по сравнению с исходными целлюлозой и древесиной.

Все полученные кремнийсодержащие продукты практически не растворимы в органических растворителях различной природы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brebner K. J., Schneider M. H. Wood – polymer combinations. Boulding of alkoxy silane coupling agents to wood // Wood Sci. and Technol. – 1985. – Vol. 19, N 1. – P. 75 – 81.

2. Тельшева Г.М., Панкова Р.Е., Хрол Ю.С. Модифицирование древесины органоциклоксилосанам // Химия древесины. – 1991. – № 1. – С. 31 – 37.

3. Покровская Е.Н., Котенова И.В. Гидрофобизация древесных материалов фосфор- и кремнийорганическими соединениями // Строительные материалы. – 2003. – № 5. – С. 40 – 41.

4. Тельшева Г.М., Лебедева Г.Н., Иоелович М.Я., Кайминь И.Ф., Сергеева В.Н. Кремнийорганические производные лигнина. 10. Структура продуктов модифицирования лигнина этилди-хлорсиланом // Химия древесины. – 1983. – №1. – С. 102 – 105.

5. Тельшева Г.М., Панкова Р.Е., Сергеева В.Н. Кремнийорганические производные лигнина. 11. Взаимодействие лигнина с метилвинилди-

хлорсиланом // Химия древесины. – 1986. – №4. – С. 73 – 78.

6. Тельшева Г.М., Панкова Р.Е., Лебедева Г.Н., Сергеева В.Н. Получение кремнийорганических производных лигнина // Химия древесины. – 1976. – №3. – С. 117 – 118.

7. Сергеева В.Н., Тельшева Г.М., Панкова Р.Е., Лебедева Г.Н. Кремнийорганические производные лигнина. I. Модификация лигнина органо-замещенными хлорсиланами // Химия древесины. – 1977. – №1. – С. 83 – 86.

8. Сергеева В.Н., Иванов А.А., Панкова Р.Е., Тельшева Г.М. Кремнийорганические производные лигнина. 5. Исследование механизма силилирования гексаметилдисилазаном мономерных соединений фенольного типа и лигнина // Химия древесины. – 1979. – №2. – С. 29 – 34.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАТОРОВ НА ПОЛИМЕРНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ ФРИКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ДМА

А.Д. Насонов, Ф.М. Бетеньков, А.М. Белоусов, А.А. Викторов

Исследованы физико-механические свойства полимерных композитов модифицированных с помощью дикарбоновых ароматических кислот. Создана новая экологически чистая рецептура фрикционных материалов. Предложена качественная модель изменения прочностных свойств исследованных материалов и проанализирована возможность управления их свойствами. Установлены границы релаксационных переходов из стеклообразного в вязкотекучее состояние.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие автомобилестроения потребовало создания новых полимерных материалов, способных сохранять высокие эксплуатационные свойства при внешних воздействиях, в частности, тормозных прокладок с повышенной термо- и износостойкостью.

В настоящее время повсеместно происходит замена асбеста из-за его канцерогенных свойств. Наиболее близким по химическим, физическим и экологическим характеристикам соответствует природный минерал волластонит, имеющий щелочную природу.

Одним из контролируемых параметров фрикционных материалов являются физико-механические характеристики. Ранее была показана возможность повышения прочностных и пластических свойств резиновых смесей в процессе их изготовления и эксплуатации за счет введения модификаторов – дикарбоновых кислот [1]. Однако при создании любых типов высоконаполненных композиционных материалов (ВКМ) одним из основных

вопросов является определение природы изменения прочностных свойств материала, так как без ответа на него невозможно прогнозирование, корректное описание и управление свойствами ВКМ. Кроме того, по мере роста содержания модификатора в композите происходит эволюционирование его общей структуры, что также влияет на свойства материала. Решение этого комплекса проблем является основным при создании и изучении композиционных материалов, каким и являются рассматриваемые фрикционные материалы.

Одним из методов решающих эту проблему является модификация каучука, т.е. направленное изменение свойств путём регулирования надмолекулярной структуры или изменения химического состава молекулы.

Также представляет практический и научный интерес использование модификаторов, которые бы смещают температуру разложения в область более высоких температур.