

Таким образом, в результате модифицирования в приведенных условиях биополимеров, входящих в состав древесины березы, полимерное состояние сохраняются лишь у целлюлозы. Это дает возможность получать новые производные целлюлозы исходя из биомассы древесины березы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При получении новых нитратцеллюлозных материалов показана возможность модифицирования биополимеров в составе клеточной стенки древесины березы нитрующей смесью, содержащей трифторуксусную кислоту. Исследовано влияние предобработки полимерной композиции древесины березы трифторуксусной кислотой на содержание азота и растворимость продуктов нитрования. Показана возможность получения нитратов

целлюлозы с полезными свойствами, исходя из биомассы любого растительного материала без предварительной делигнификации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Галочкин А.И., Касько Н.С., Ергина И.Н. Способ получения нитрата целлюлозы «Патент»-№2174984С2, Россия, 1999.
2. Касько Н.С., Панченко О.А. Синтез химических однородных 2,3 - динитратов целлюлозы // Химия растительного сырья, 1997. – №2. – С. 46
3. Ниткитин В.М. Теоретические основы делигнификации. – М.: Лесная промышленность. – 1981. – 296 с.
4. Коваленко В.И., Сопин В.Ф., Храповский Г.М. Структурно-кинетические особенности получения и термодеструкции нитратов целлюлозы. – М.: Наука. – 2005. – С. 213

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ДРЕВЕСНОЙ МАССЫ

Н.Г. Комарова, Е.Н. Калюжная

Исследовано влияние условий предварительной обработки древесины осины на процесс бензилирования, условий взрывного автогидролиза на температуру размягчения продуктов бензилирования, а также условий бензилирования на свойства продуктов. Установлена корреляция между содержанием остаточного лигнина в древесной массе перед бензилированием, условиями экстрагирования, приростом массы образцов при бензилировании и содержанием бензильных групп в продуктах.

ВВЕДЕНИЕ

Древесина является важнейшим сырьем в мире, способным возобновляться. Общее потребление древесного сырья из года в год возрастает и составляет в мировом масштабе более млрд. м³ в год, что ведет к сокращению лесов [1]. Значительные потери древесины происходят при лесозаготовках и во всех отраслях промышленности, где она используется. Отходы деревообрабатывающих заводов: опилки, щепа, стружка в больших количествах остаются не переработанными. В результате из выращенной биомассы в виде готовой продукции используется всего около 30 %.

Поэтому большое значение приобретают исследования, направленные на достижение полной утилизации древесных ресурсов. Превращение опилок в материалы техниче-

ского назначения требует высокого содержания синтетических связующих веществ, что делает дорогостоящим процесс утилизации. В работах [2,3] осуществлены попытки получения материалов из древесины без использования синтетических связующих веществ. Позднее было показано, что древесина может быть превращена в термопластичный материал, способный при нагревании связывать древесные частицы или волокна.

Из трех основных полимерных компонентов клеточной стенки (целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина), присутствующих в древесине всех видов, только целлюлоза не является термопластичной. Это объясняется высокой степенью кристалличности [4]. Процесс декристаллизации может быть осуществлен введением замещающих групп, играющих роль пластификаторов [5]. Для замены гидроксильных групп целлюлозы на пласти-

цирующие группы применяют этерификацию и переэтерификацию. В результате такого химического модифицирования древесина приобретает свойство термопластичности [6]. Шираиши с сотрудниками получил термопластичную древесину по реакции этерификации длинноцепочечными алифатическими кислотами [7].

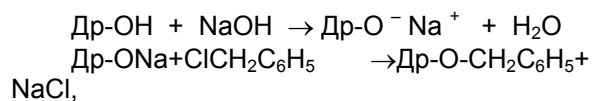
Целью данной работы было показать возможность придания древесине осины термопластичных свойств посредством реакции бензилирования и исследовать некоторые свойства модифицированной древесины.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали древесину осины (фракцию опилок 0,40-0,75), подвергнутую взрывному автогидролизу в различных условиях. Образцы древесной массы экстрагировали водой, в смеси диоксан : вода (9:1) при различной температуре либо раствором щелочи. В продуктах определяли содержание остаточного лигнина. Полученную волокнистую массу обрабатывали 40%-ным раствором щелочи и бензилировали хлористым бензолом. Продукты бензилирования древесины анализировали на содержание бензильных групп с помощью УФ-спектрофотометрии [8]. В продуктах бензилирования определяли содержание остаточных лигнинных веществ, используя на первом этапе концентрированную иодистоводородную кислоту (плотностью 1,7 г/мл), а после удаления бензилиодида - 72%-ную серную кислоту. Плитные материалы изготавливали на основе пресс-композиций, содержащих от 10 до 40 % связующего вещества. Температура прессования варьировалась от 120 до 160 °С при давлении 5-6 МПа. Полученные образцы древесно-стружечных плит подвергались физико-механическим испытаниям в соответствии с ГОСТ 27680-88, ГОСТ 10634-88, ГОСТ 10635-88.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Бензилирование представляет собой типичную реакцию Вильямсона, по которой происходит нуклеофильное замещение алкоксид-иона на галоид-ион:



где Др-ОН представляет ОН-группы в древесном полимерном комплексе.

Поскольку ОН-группы древесины мало-доступны, то сама древесина в незначительной степени реагирует с этерифицирующими агентами и ее предварительно обрабатывают гидроксидом натрия.

Как показано в работе [5], структура клеточных стенок оказывает значительное влияние на бензилирование древесины. Кроме того, авторы отметили ингибирующее влияние лигнинного компонента. Изменить надмолекулярную структуру древесины и соотношение высокомолекулярных компонентов позволяет взрывной автогидролиз [9].

Процесс заключается в кратковременном воздействии на древесные опилки или щепу нагретым водяным паром с последующим мгновенным снижением давления до атмосферного. В результате такой гидротермической обработки происходит гидролиз гемицеллюлоз, деструкция анатомической структуры древесины, осаждение на поверхности волокон шарообразных кластеров лигнина. Сорбированный лигнин можно частично удалять экстрагированием. Это дает возможность получать древесную массу с различным содержанием лигнина, и проследить влияние остаточных лигнинных веществ на процесс алкилирования.

Результатом предварительной обработки древесины является изменение соотношения между содержанием целлюлозы и субструктурных компонентов и возможность варьировать содержание остаточного лигнина в древесной массе в широком интервале (от 22 до 5 %). Основные результаты исследования помещены в таблицу.

Поскольку оценить степень замещения в гетерогенной композиционной системе древесины практически невозможно, глубину реакции этерификации оценивали по приросту массы и содержанию бензильных групп в продуктах бензилирования. Наблюдается определенная корреляция между содержанием остаточного лигнина в древесной массе перед бензилированием, приростом массы и содержанием бензильных групп в продуктах бензилирования. Остаточные лигнинные вещества в продуктах бензилирования древесины несомненно вносят вклад в физико-химические свойства продуктов. Поэтому представляло интерес их количественное определение. Поэтому в продуктах бензилирования также определили содержание остаточных лигнинных веществ по специально разработанной методике. Все образцы, подвергнутые гидротермической обработке при температуре выше 200 °С перед процессом

бензилирования, имеют температуру размягчения около 100 °С. Очевидно, что такое воздействие приводит к значительным структурным изменениям и нивелирует зависимость температуры размягчения от прироста массы, которая четко прослеживается в образцах не подвергавшихся такой обработке. Бензилированные образцы, подвергнутые взрывному автогидролизу при более низкой температуре, имеют температуру размягчения 120-160 °С.

Предварительная обработка древесины позволяет уменьшить продолжительность реакции бензилирования почти в 4 раза.

Образцы модифицированной древесины охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии. Интенсивность поглощения ОН-групп целлюлозы в области 3400 см⁻¹ после бензилирования уменьшается, а полос

поглощения в области 1950 – 1810, 1597, 736 и 695 см⁻¹ - увеличивается благодаря значительному увеличению числа ароматических колец, на которые замещаются ОН-группы. Уменьшается интенсивность полосы поглощения в области 1730 см⁻¹, соответствующая ацетильным и карбоксильным группам гемицеллюлоз и алифатическим кетонным и альдегидным группам в лигнинных структурах, так как на стадии обработки щелочью ацетильные группы отщепляются от молекул гемицеллюлоз, а карбоксильные группы реагируют с NaOH с образованием карбоксилатов. В результате пик смещается от 1730 к 1600 см⁻¹. Карбонильные группы в лигнине частично окисляются до карбоксильных групп с последующим превращением их в карбоксилаты.

Таблица

Влияние условий предварительной обработки на процесс бензилирования древесины и свойства продуктов

№	Условия обработки образца перед бензилированием	Содержание остаточного лигнина, % до/после бензилирования	Прирост масс, %	Содержание бензильных групп, %	Растворимость, %		
					Ацетон	Этил-ацетат	Хлороформ
1	Исходная необработанная древесина	22,0 / 13,0	93,3	58,2	12,3	18,0	22,2
2	Гидротермически обработанная, неэкстрагированная	30,0 / 22,0	32,0	51,8	23,0	32,5	43,5
3	Гидротермически обработанная, экстракция ДО : H ₂ O, 22 °С	9,5 / 2,6	48,0	64,9	39,3	73,7	78,7
4	Гидротермически обработанная, экстракция ДО : H ₂ O, 90 °С	5,4 / 16,5	5,0	43,4	15,4	16,4	23,2
5	Гидротерм., экстракция H ₂ O, ДО : H ₂ O, 22 °С	7,5 / 5,9	54,8	64,1	46,7	76,2	85,8
6	Гидротерм., экстракция H ₂ O, щелочь, ДО : H ₂ O, 22 °С	5,1 / 4,3	42,8	64,8	40,9	74,7	79,1

Пластичность, повышенная адгезионная способность продуктов бензилирования древесины дают возможность использовать их в качестве связующих веществ при изготовлении плитных композиционных материалов, в которых в качестве наполнителя могут быть использованы отходы деревообрабатывающей промышленности. Получены плитные композиционные материалы на основе термопластичного связующего вещества и отходов древесины в качестве наполнителя. Исследовано влияние температуры и давления прессования, а также содержания связующе-

го вещества на свойства плитных материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние условий предварительной обработки древесины осины (температуры и продолжительности взрывного автогидролиза, температуры, продолжительности, природы экстрагента) на процесс бензилирования (прирост массы, содержание бензильных групп и остаточных лигнинных веществ в продуктах). Установлено, что условиями предварительной обработки удается варьировать содержание остаточного лигни-

на в древесной массе в широком интервале (от 36,1 до 13,5 %). Проведенные исследования показали, что гидротермическая обработка древесного сырья, разрыхляя надмолекулярную структуру древесины, увеличивает доступ функциональных групп, тем самым повышает эффективность процесса бензилирования древесины. Кроме того, взрывной автогидролиз, приводящий к разрушению морфологической структуры лигноуглеводного комплекса, способствует перераспределению компонентов древесного комплекса, в том числе и перераспределению лигнина в полупродукте. Это дает возможность, во-первых, относительно легко удалять основную массу лигнина посредством экстрагирования, во-вторых, позволяет получать бензилпроизводные с достаточно высокими показателями прироста массы и степени замещения даже при относительно высоком содержании лигнина в растительной массе перед бензилированием. Установлена корреляция между содержанием остаточного лигнина в древесной массе перед бензилированием, условиями экстрагирования, приростом массы образцов при бензилировании и содержанием бензильных групп в продуктах.

В результате проведенных испытаний получают термопластичные, хорошо растворимые в органических растворителях продукты. Повышение температуры и продолжительность взрывного автогидролиза приводит к получению веществ с более низкой температурой размягчения (около 100 °С). Пластичность, повышенная адгезионная способность продуктов бензилирования древе-

сины осины дают возможность использовать их в качестве связующих веществ при изготовлении плитных композиционных материалов. Изучено влияние условий получения плитных материалов на прочностные и гидрофобные свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Barney G.D. The Global Report to the President. Council on Environmental Quality and the US Foreign Office, Eds., US Government Printing Office, Washington, D.C., 1980
2. Deanin R.D. J. Appl. Polym. Sci. Symp., 1975. – P. 271.
3. Brink D.L., Collet B.M., Pohlman F.F., Wang A.F., Phillippou J. Wood Technology: Chemical Aspect, I.S. Goldstein, Ed., ACS Symposium Series, v. 43, American Chemical Society, Washington, D.C., 1977. – P. 167.
4. Atalla R.H. The Structures of Cellulose, American Chemical Society, Washington, D.C., 1987
5. Hon David N.-S., Ou Nian-Hua. Thermoplasticization of wood. 1. Benzoylation of wood // J. Polym. Sci. A, 27, v. 7. – P. 2457-2482.
6. Rowell R.M., Ellis W.D. Forest Products Service Forest Products Laboratory Research Paper, FPL, 1984. – P. 451.
7. Shiraishi N., Matsunaga T., Yokota T. J. Appl. Polym. Sci., 1979, v. 24. – P.2347.
8. Комарова Н.Г., Чемерис М.М. Определение содержания бензильных групп в бензилированной древесине и ее компонентах с помощью УФ-спектрофотометрии // Химия древесины, 1993, № 6. – С.60-61.
9. Гравитис Я.А. Теоретические и прикладные аспекты метода взрывного автогидролиза растительной биомассы // Химия древесины, 1987, № 5. – С. 3-21.

КАТАЛИЗ ГОРЕНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ БЕЗДЫМНЫХ ТОПЛИВНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Е.В. Соколов, Е.М. Попенко, А.В. Сергиенко

Исследованы параметры термического разложения и горения, модельных топливных композиций, с высоким содержанием нитраминов, на основе трех «активных» полиуретановых горючих – связующих (ГСВ). Установлена корреляция между каталитической эффективностью добавок и природой пластификатора ГСВ. Обнаружено, что максимальный каталитический эффект наблюдается в случае топливных композиций содержащих пластификатор с наиболее отрицательным кислородным балансом.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время, в связи с возросшими требованиями по охране окружающей

среды, активно ведутся работы по замене ракетных топлив на основе перхлората аммония [1]. Это вызвано рядом причин, основ-