

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИЛИЛИРОВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ

Н.Г. Комарова, А.С. Богатырева

Исследован процесс силилирования древесины сосны винилметилдихлорсиланом. Проанализировано влияние условий предварительной подготовки сырья (предгидролиз и взрывной автогидролиз) на прирост массы и содержание связанного кремния.

Ключевые слова: древесина сосны, физико-химическое модифицирование древесины, силилирование, винилметилдихлорсилан.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы многотоннажные древесные отходы стали востребованным сырьем для получения новых композиционных материалов различного назначения с улучшенными характеристиками. В связи с этим возрос интерес ученых к изучению механизмов химического и физико-химического модифицирования древесины как лигноцеллюлозного материала. Планомерное и всестороннее изучение модифицирования древесины в зависимости от природы модификатора, его содержания в древесине и условий модифицирования позволит создавать композиционные древесно-целлюлозные материалы повышенной долговечности. Эти материалы могут обладать огне- и биозащитными свойствами, устойчивостью к действию агрессивных сред и т.д. [1].

Целью данной работы являлось исследование процесса силилирования древесины сосны винилметилдихлорсиланом (ВМДХС): влияние условий предварительного модифицирования (предгидролиз и взрывной автогидролиз) на прирост массы и содержание присоединенного кремния, а также было оценено влияние содержания лигнина на процесс силилирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования использовали измельченную древесину сосны, просеянную на ситах; была отобрана фракция 0,32–0,63 мм. Далее сырье модифицировали по двум схемам, описанным в работе [2]. По первой схеме сначала из древесины удаляли экстрактивные вещества в аппарате Сокслета спиртобензольной смесью в течение восьми часов. Затем опилки подвергали предгидролизу для удаления гемицеллюлоз. Полученный материал силилировали ВМДХС.

По второй схеме древесину подвергали

взрывному автогидролизу (ВАГ) при 210 °С, 10 мин. Высушенную волокнистую массу затем также силилировали ВМДХС.

Силилирование осуществляли при нагревании в течение определенного времени, при различных температурах в среде толуола в присутствии пиридина. Пиридин добавляли в реакционную смесь в количестве, необходимом для связывания хлористого водорода, исходя из предположения, что потенциальным источником его образования является весь хлор ВМДХС. Для более полного удаления хлористого водорода, выделяющегося в ходе реакции, модифицирование проводили в токе азота.

Продукт осаждали петролейным эфиром, промывали водой до отрицательной реакции на свободные ионы хлора, отфильтровывали и высушивали до постоянной массы. Прирост массы рассчитывали относительно массы исходной навески. Конечный прирост массы определяли по результатам трех параллельных опытов, расхождение между результатами не превышало 0,02 %.

Лигнин определяли обработкой 72 %-ной серной кислотой методом в модификации Комарова. 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.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Большинство химических превращений кремнийорганических соединений основано на химической инертности связей Si–C и высокой реакционной способности связей Si–Hal. Силилирование лигноцеллюлозного комплекса древесины протекает преимущест-

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИЛИЛИРОВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ

венно по гидроксильным группам целлюлозы и сопровождается выделением хлористого водорода. В ходе исследования было изучено влияние продолжительности реакции и температуры на прирост массы образцов и содержание связанного кремния. Результаты эксперимента занесены в таблицы 1–2.

Таблица 1 – Влияние температуры и продолжительности силилирования на прирост массы (Δm) и содержание кремния [Si], в предгидролизованной древесине сосны

Время, ч	Температура, °С			
	40		50	
	Δm , %	[Si], %	Δm , %	[Si], %
2	8,30	0,98	9,50	1,15
4	10,63	1,16	11,23	1,23
6	16,21	1,40	16,32	1,42
8	15,20	1,30	15,32	1,31

Продолжение таблицы 1

Время, ч	Температура, °С			
	60		70	
	Δm , %	[Si], %	Δm , %	[Si], %
2	15,21	1,32	12,10	1,22
4	19,20	1,51	15,80	1,50
6	20,60	1,65	18,20	1,60
8	18,08	1,55	15,40	1,49

Из результатов, приведенных в таблице 1, следует, что при увеличении продолжительности силилирования от двух до восьми часов при повышении температуры процесса от 40 до 70 °С значения прироста массы и содержания кремния проходят через максимум.

Наибольший прирост массы был достигнут при 60 °С при продолжительности силилирования шесть часов, а значения прироста массы и содержания кремния составили 20,60 и 1,65 %, соответственно. При увеличении продолжительности процесса выше шести часов и при повышении температуры прирост массы и содержание кремния уменьшались, вероятно, из-за преобладания деструктивных процессов.

Нами также было изучено влияние взрывного автогидролиза на процесс силили-

рования. Процесс автогидролиза проводился в течение десяти минут при температуре 210 °С. Автогидролиз включает кратковременную обработку древесины водяным паром и последующий моментальный сброс давления [3]. Преимущество ВАГ по сравнению с обыкновенным автогидролизом, заключается в том, что он протекает гораздо быстрее и с существенным разрушением надмолекулярной структуры древесины, что повышает доступность гидроксильных групп. Результаты по силилированию древесины сосны, предварительно подвергнутой ВАГ представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Влияние температуры и продолжительности силилирования на прирост массы (Δm) и содержание кремния [Si], в древесине сосны, подвергнутой ВАГ

Время, ч	Температура, °С			
	40		50	
	Δm , %	[Si], %	Δm , %	[Si], %
2	10,10	0,61	11,20	1,39
4	10,23	1,21	11,98	1,43
6	11,69	1,32	13,02	1,49
8	10,23	1,31	12,03	1,40

Продолжение таблицы 2

Время, ч	Температура, °С			
	60		70	
	Δm , %	[Si], %	Δm , %	[Si], %
2	11,98	1,11	10,10	1,39
4	18,70	1,28	12,00	1,49
6	21,00	1,68	15,20	1,58
8	15,30	1,12	13,40	1,35

Представленные в таблице 2 результаты, показывают аналогичную закономерность влияния увеличения продолжительности и температуры процесса силилирования, как и в случае предгидролизованной древесины: при увеличении продолжительности силилирования от двух до восьми часов и температуре процесса от 40 до 70 °С значения прироста массы и содержания кремния проходят через максимум.

Наибольшие значения прироста массы и

содержания кремния были достигнуты при продолжительности силилирования шесть часов при температуре 60 °С и составили соответственно 21,00 % и 1,68 %. При увеличении температуры и продолжительности процесса наблюдалось снижение прироста массы и содержания кремния.

По первой схеме модифицирования предварительная обработка является более продолжительной, чем по второй. Продолжительность же основной стадии (силилирование) по обеим схемам равная. При этом достигнутые максимальные прирост массы и содержание связанного кремния практически не зависят от схемы получения продукта. Поэтому выбор схемы модифицирования в основном определяется техническими возможностями.

Строение продуктов модифицирования ДХВМС древесины сосны было подтверждено данными ИК-спектроскопии.

В спектрах продуктов силилирования ВМДХС наблюдаются полосы поглощения в областях 1090–1020 см⁻¹ (колебания связи Si–O–C); 2940–2860 см⁻¹ (валентные колебания связей в группах СН и СН₂); 3500–3000 см⁻¹ (валентные колебания ОН-групп), что говорит о неполном замещении; полосы 3095–3010 см⁻¹ (валентные колебания связи =СН); и 1680–1640 см⁻¹ (колебания связи –С=С–).

Сравним результаты, полученные при силилировании древесины сосны предгидролизованной и подвергнутой ВАГ (таблица 3).

Таблица 3 – Влияние содержания лигнина в древесине сосны, подвергнутой различному модифицированию на прирост массы и содержание кремния

Предгидролизованная древесина		Подвергнутая ВАГ	
Содержание лигнина, %			
34,00		26,00	
Оптимальные условия силилирования			
Температура, °С	Время, ч	Температура, °С	Время, ч
60	6	60	6
Результаты силилирования			
Дм, %	[Si], %	Дм, %	[Si], %
20,60	1,65	21,00	1,68

Очевидно, что лигнин, в существенно измененном виде (после предварительного

модифицирования) практически не влияет на силилирование. Предварительное модифицирование разрыхляет надмолекулярную структуру древесины и повышает доступность гидроксильных групп целлюлозы. Силилирование древесины протекает преимущественно по гидроксильным группам целлюлозы.

В таблице 4 приведены данные термogravиметрического анализа (ТГА).

Продукты силилирования предгидролизованной древесины сосны и древесины сосны, подвергнутой ВАГ, начинают разлагаться при более низкой температуре, чем исходные. Однако остатки при 500 °С большинства модифицированных продуктов превышают остатки исходных образцов.

Таблица 4 – Влияние способа обработки древесины на термостойкость продуктов силилирования дихлорвинилметилсиланом

Образец	Температура при 5-% потере массы, °С	Температура при 10-% потере массы, °С	Температура при максимальной скорости потери		Остаток при 500 °С, %
			Т, °С	Потери, %	
1	181	243	265	37,0	7,0
2	160	250	320	35,8	28,3
3	180	270	320	25,8	34,4

1 – Исходная древесина.

2 – Сосна предгидролизованная (6 ч, 60 °С).

3 – Сосна после ВАГ (6 ч., 60 °С).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено силилирование предгидролизованной древесины сосны и древесины сосны подвергнутой взрывному автогидролизу винилметилдихлорсиланом. Полученные продукты идентифицированы с помощью качественного, количественного анализов, данных ИК-спектроскопии.

Исследовано влияние продолжительности и температуры процесса силилирования ВМДХС предгидролизованной древесины сосны на прирост массы и содержание кремния. Определены оптимальные условия процесса модифицирования: продолжительность шесть часов, температура 60 °С. Прирост массы в этих условиях составил 20,60 %, содержание

кремния 1,65 %.

Исследовано влияние продолжительности и температуры процесса силилирования ВМДХС древесины сосны, подвергнутой ВАГ на прирост массы и содержание связанного кремния. Определены оптимальные условия процесса модифицирования: продолжительность шесть часов, температура 60 °С. Прирост массы в этих условиях составил 21,00 %, а содержание кремния 1,68 %.

Проведен сравнительный анализ влияния предварительного модифицирования древесины на продолжительность процесса силилирования и температурный режим. Результаты показали, что предварительная подготовка не оказывает существенного влияния на параметры процесса силилирования.

Продукты силилирования древесины сосны, подвергнутой ВАГ, обладают немного более высокой термостойкостью, чем продукт силилирования предгидролизованной древесины: у него выше температуры 5 и 10 %-ной потери массы, ниже скорость потерь и больше остаток при 500 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Покровская, Е. Н. Химико-физические основы увеличения долговечности древесины / Е. Н. Покровская. – М. : Изд-во АСВ, 2003. – 104 с.
2. Комарова, Н. Г. Модифицирование промышленных отходов древесины сосны дихлордиметилсиланом / Н. Г. Комарова, И. В. Забродина // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С. 304–307.
3. Гравитис, Я. А. // Химия древесины. – 1987. – № 5. – С. 3–21.

Комарова Н.Г. – к.х.н., доцент кафедры «Химическая технология» ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», e-mail: natkom1000@yandex.ru.

Богатырева А.С. – студентка кафедры «Химическая технология» ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова».