

Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтверждают выводы квантово-химических расчетов о том, что реакция ацилирования древесины алифатическими аминокислотами, в отличие от карбоновых кислот, идет преимущественно через образование хлорангидрида аминокислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коньшин В.В., Беушев А.А., Шабалин В.Г., Чемерис Н.А., Чемерис М.М. Исследование реак-

ции ацилирования лигноцеллюлозных материалов смесью «карбоновая кислота – тионилхлорид – трифторуксусная кислота». // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2003. – № 4. – С. 92-98.

2. Бурштейн К.Я., Шорыгин П.П. Квантовохимические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии. – М.: Наука, 1989. – С. 104.

3. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М.: МГУ, 1979. – С. 240.

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЕ

М.М. Чемерис, Н.П. Мусько, О.С. Беушева

Представлены результаты исследования структурных изменений целлюлозы в древесине, происходящие при действии ацилирующей смеси и трифторуксусной кислоты, входящей в состав ацилирующей смеси в качестве растворителя. Показано, что разрушение надмолекулярной структуры целлюлозы под действием ацилирующей смеси является результатом совокупного действия трифторуксусной кислоты и ацетилирующего агента и в большей степени зависит от протекания химической реакции, чем от действия органического растворителя.

ВВЕДЕНИЕ

Особенности структуры целлюлозы в ряде случаев делают невозможным получение высокозамещенных однородных по структуре и свойствам ацетатов целлюлозы. Для получения качественных продуктов процесс должен сопровождаться ослаблением межмолекулярных связей, аморфизацией и последующим растворением целлюлозных волокон.

Химические превращения целлюлозы, находящейся в древесине, протекают более сложно и должны зависеть не только от структуры целлюлозы, но и от строения древесины в целом.

Изучение данного вопроса представляется важным в связи с тем, что очень привлекательной является идея получения сложных эфиров целлюлозы непосредственно из древесины, минуя стадию предварительного выделения целлюлозы.

Нами разработаны ацилирующие смеси, позволяющие получать сложные эфиры целлюлозы, используя принципиально новый подход, основанный на модификации древесины и последующем селективном растворении ацилированных компонентов в органических растворителях [1,2]. Происходящие под

действием реакционной смеси, состоящей из уксусного ангидрида и карбоновой кислоты в среде трифторуксусной кислоты, структурные превращения должны влиять как на ход реакции ацилирования древесины, так и на свойства продуктов.

Трифторуксусная кислота, являясь сильной кислотой, должна оказывать существенное влияние на структуру целлюлозы в древесине, так как известно, что выделенная древесная целлюлоза при взаимодействии с трифторуксусной кислотой аморфизуется, частично трифторацетилируется и растворяется [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгенографические исследования структурных изменений целлюлозы в древесине происходящих при действии на древесину трифторуксусной кислоты и ацетилирующей смеси, содержащей трифторуксусную кислоту, проводили на дифрактометре «ДРОН-3» с использованием $\text{Cu K}\alpha$ - излучения, монохроматизированного никелевой пластиной.

В качестве объектов исследования использовали древесину осины и сосны, в виде брусочков размерами 10x15x2 мм.

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЕ

Древесину обрабатывали реакционной смесью в заданных условиях, отмывали до нейтральной среды и вакуумировали.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Присутствие в древесине наряду с целлюлозой, других полимерных компонентов, затрудняет определение параметров кристаллической структуры целлюлозы, с помощью методик рентгеноструктурного анализа, использующихся для структурных исследований выделенной и очищенной целлюлозы. Поэтому при обработке рентгенограмм древесины использовался метод определения параметров кристаллической структуры цел-

люлозы, разработанный авторами [4] специально для целлюлозосодержащих материалов.

Представленные в таблице 1 данные показывают, что с увеличением времени обработки древесины трифторуксусной кислотой доля кристаллического рассеивания снижается. Это связано с тем, что взаимодействие древесины с трифторуксусной кислотой сопровождается растворением целлюлозы [5], а снижение содержания в древесине компонентов, находящихся в кристаллической фазе уменьшает и долю кристаллического рассеивания.

Таблица 1

Влияние продолжительности взаимодействия древесины сосны с трифторуксусной кислотой на содержание в ней целлюлозы и параметры кристаллической структуры целлюлозы

Продолжительность реакции, ч	Доля кристаллического рассеивания	Массовая доля целлюлозы в древесине	Степень кристалличности целлюлозы в древесине
0	0,54	0,52	0,69
0,5	0,52	0,50	0,68
1,0	0,49	0,43	0,68
2,0	0,40	0,30	0,68
4,0	0	0	0

Проведенные исследования показали, что степень кристалличности целлюлозы, оставшейся в древесине после взаимодействия ее с трифторуксусной кислотой практически не изменяется. Хотя по данным авторов [3] взаимодействие выделенной целлюлозы с трифторуксусной кислотой сопровождается постепенной ее аморфизацией. Это говорит о различии в структурных изменениях

нативной и выделенной целлюлозы при взаимодействии их с трифторуксусной кислотой.

Анализ рентгенограмм показал, что целлюлоза, оставшаяся в древесине после обработки ее трифторуксусной кислотой не меняет структуру и имеет кристаллическую модификацию целлюлозы I (рис.1).

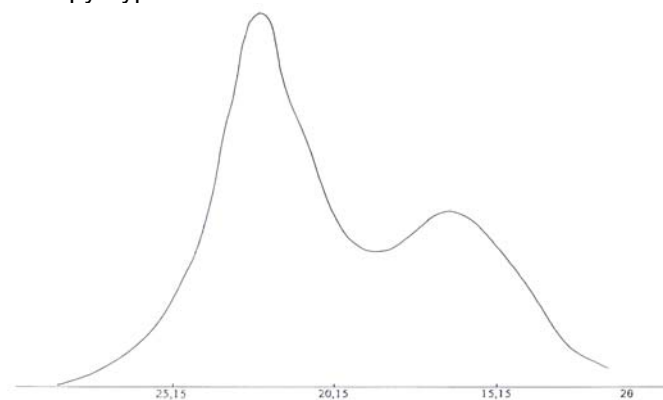


Рисунок 1 – Рентгенограмма древесины сосны, обработанной трифторуксусной кислотой в течение 2 ч

Это указывает на то, что скорость диффузии кислоты в древесину меньше скорости растворения целлюлозы в ней и при взаимодействии древесины с трифторуксусной ки-

слотой наблюдается как бы послойное растворение целлюлозы в кислоте.

При взаимодействии же древесины с ацилирующей смесью, содержащей трифторуксусную кислоту в качестве растворителя,

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 ацетилованных 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 ацетилировании в трифторуксусной кислоте

Продолжительность, мин	Осина					Сосна			
	ТФУК		ТФУК+УА		Содержание связанной уксусной кислоты, %	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 ацетилирующей смеси, содержащей трифторуксусную кислоту и уксусный ангидрид значительно быстрее, чем под действием чистой кислоты, что совпадает с данными топахимического протекания процесса ацетилирования выделенной целлюлозы [6].

Таким образом, разрушение надмолекулярной структуры целлюлозы под действием ацилирующей смеси является результатом совокупного действия трифторуксусной кислоты и ацетилирующего 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.

СИЛИЛИРОВАНИЕ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

Осуществлены глубокое модифицирование и сравнительный анализ процессов силилирования 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.