

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ ДИХЛОРДИМЕТИЛСИЛАНОМ

Н.Г. Комарова, И.В. Забродина

В данной работе исследован процесс модифицирования древесины сосны дихлордиметилсиланом. Проанализировано влияние предварительной обработки и условий химического модифицирования на прирост массы и содержание связанного кремния в модифицированных образцах.

ВВЕДЕНИЕ

В связи с возрастанием объемов отходов деревообрабатывающих производств перед исследователями стоит задача поиска новых методов их переработки. Довольно большое количество древесины не используется, что ведет к экологическим и экономическим проблемам. В последние годы все больше растет интерес к глубокому химическому модифицированию древесины. Применение реакций силилирования для модифицирования древесины и древесных материалов объясняется увеличением гидрофобности и водостойкости обработанных объектов [1].

Целью данной работы являлось изучение влияния предварительной обработки древесины сосны и условий химического модифицирования (продолжительности и температуры) на прирост массы и содержание связанного кремния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения данной работы опилки древесины сосны просеивались на ситах и отбиралась фракция 0,63-1,25мм.

В ходе исследования разработаны две схемы модифицирования, различающиеся способами предварительной подготовки сырья. В качестве предварительной обработки использовали предгидролиз и взрывной автогидролиз. Перед проведением предгидролиза из древесины были удалены экстрактивные вещества в аппарате Сокслета спиртобензойной смесью в течение восьми часов [2].

В качестве модифицирующего агента применялся дихлордиметилсилан.

Модифицирование осуществляли в среде толуола в присутствии пиридина.

Силилирующий агент был взят в избытке, поэтому полученные в результате модифицирования продукты осаждались петролейным эфиром, в котором растворяется непрореагировавший силилирующий агент. Затем продукты промывались водой на стек-

лянном фильтре № 100 до отрицательной реакции на свободные ионы хлора. Промытый продукт подсушивали на фильтре, а затем сушили до постоянной массы.

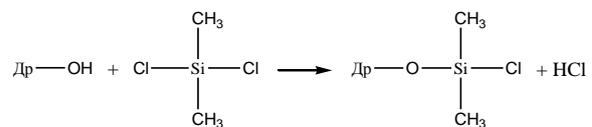
Спектроскопическое исследование продуктов модифицирования проводили на спектрофотометре ИКС-40 в интервале частот 4200 – 800 см⁻¹. Для исследования использовались таблетки, полученные прессованием исследуемого продукта с KBr.

Динамический термогравиметрический анализ на воздухе выполнен на дериватографе системы «Паулик-Паулик-Эрдеи» фирмы MOM (Венгрия) при следующем режиме: навеска 100 мг, чувствительность весов 1000 мг, скорость нагревания 10 град/мин, диапазон температур 20 – 500°С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Древесину, предварительно обработанную предгидролизом или взрывным автогидролизом, модифицировали дихлордиметилсиланом.

Древесина взаимодействует с дихлордиметилсиланом по следующей схеме:



Модифицирование дихлордиметилсиланом проводили в среде толуола в присутствии пиридина при непрерывном барботировании азота через реакционную смесь. Роль пиридина в данном процессе значительна и многопланова. Во-первых, пиридин участвует в образовании сильнополярных комплексов, которые не стабильны и диссоциируют уже при комнатной температуре, образуя активный катион, инициирующий силилирование [1].

Во-вторых, пиридин связывает выделяющийся хлористый водород, поэтому его объем, введенный в реакционную смесь, рассчитывали исходя из предположения, что потенциальным источником образования хло-

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ ДИХЛОРДИМЕТИЛСИЛАНОМ

ристого водорода является весь хлор дихлордиметилсилана.

В-третьих, пиридин взаимодействует с водой, образуя гидрат пиридина, что важно, так как кремнийорганические соединения не стойки к воздействию влаги воздуха.

По этой же причине модифицирование проводилось в токе азота.

Силилирование проводилось в интервале температур от 30 °С до 70 °С в течение 2ч, 4ч, 6ч и 8ч. Верхний температурный предел ограничен температурой кипения силилирующего агента.

Проведен качественный и количественный анализ полученного продукта на содержание связанного кремния, а качественной реакцией Бельштейна установлено наличие связанного хлора.

В таблице 1 приведены данные по приросту массы и содержанию связанного кремния в предгидролизованной древесине.

Из данных, приведенных в таблице 1, видно, что оптимальные условия модифицирования для предгидролизованной древесины 65 °С при продолжительности 4 часа. Прирост массы и содержание связанного кремния при этом 15,8 и 6,0 %, соответственно.

Таблица 1

Влияние температуры и продолжительности силилирования на прирост массы и содержание кремния в предгидролизованной древесине

Время, ч	Температура, °С									
	40		50		55		60		65	
	Прирост м, %	Содержание Si, %	Прирост м, %	Содержание Si, %	Прирост м, %	Содержание Si, %	Прирост м, %	Содержание Si, %	Прирост м, %	Содержание Si, %
2	-2,6	-0,2	0,6	0,4	4,0	2,7	10,2	4,2	13,2	4,6
4	3,0	2,4	8,6	3,8	9,2	4,0	11,8	4,3	15,8	6,0
5	-	-	8,5	3,7	9,2	3,8	-	-	-	-
6	4,8	2,8	5,4	3,1	8,0	3,6	13,2	4,5	13,2	4,7
8	5,2	3,0	5,3	3,0	7,8	3,5	15,0	5,1	5,4	3,4

Таблица 2

Влияние температуры и продолжительности силилирования на прирост массы и содержание кремния в древесине, подвергнутой взрывному автогидролизу

Время, ч	Температура, °С									
	40		50		55		60		65	
	Прирост м, %	Содержание Si, %	Прирост м, %	Содержание Si, %	Прирост м, %	Содержание Si, %	Прирост м, %	Содержание Si, %	Прирост м, %	Содержание Si, %
2	-0,2	-0,1	2,8	3,0	5,8	5,3	15,2	7,7	11,4	6,0
4	1,2	1,1	16,6	9,0	16,3	8,9	16,0	7,9	14,0	5,9
5	-	-	16,5	8,9	16,1	8,7	-	-	-	-
6	10,8	5,5	12,2	6,8	15,5	7,8	15,6	6,7	16,2	6,6
8	11,8	6,0	12,0	6,6	13,4	7,0	15,0	6,5	17,8	6,2

Взрывной автогидролиз был использован в данной работе с целью разрыхления структуры древесины для увеличения доступности гидроксильных групп компонентов древесины, так как при взрывном автогидролизе происходят существенные изменения в надмолекулярной структуре древесины. Данный процесс включает кратковременную обработку древесной щепы или опилок насыщенным водяным паром в интервале температур 180-250 °С с последующим резким сбросом давления – “выстрелом” обработанного материала в приёмник. Вследствие этого

процесс получил название взрывной автогидролиз или парокрекинг-взрыв. Обработка взрывным автогидролизом проводилась в течение 10 минут при температуре 210 °С. Преимуществами такого процесса по сравнению с традиционными технологиями проведения автогидролиза являются быстрота процесса, отсутствие химических реагентов в процессе, что обеспечивает экологическую чистоту процесса. Процесс является практически бессточным и безотходным.

При автогидролизе древесная биомасса подвергается обработке насыщенным водя-

ным паром без введения катализаторов. Так как полисахариды гемицеллюлоз древесины частично ацетилированы, то при повышенной температуре протекают реакции деацетилирования с образованием уксусной кислоты, а при распаде сахаров генерируется муравьиная кислота. В этих условиях происходит гидролиз и деполимеризация лигноуглеводного комплекса древесной биомассы, причем по мере увеличения количества кислот, образующихся в ходе процесса, ускоряется общий гидролиз углеводов [2].

Данные по приросту массы и содержанию связанного кремния в древесине, подвергнутой взрывному автогидролизу, приведены в таблице 2.

Так как максимальное значения содержания связанного кремния (9,0 %) было достигнуто при 50 °С и четырехчасовой продолжительности процесса, и прирост массы при этом тоже достаточно высок (16,6 %), можно сделать вывод о том, что эти условия являются оптимальными для процесса силилиро-

вания древесины сосны, подвергнутой взрывному автогидролизу. В данной работе содержание лигнина определено по методу Комарова [3]. Результаты приведены в таблице 3. На основании полученных данных было проанализировано влияние содержания лигнина в древесине на результат силилирования.

В предгидролизованной древесине содержание лигнина составило 35,0 %. Оптимальные условия силилирования для нее 65 °С и продолжительность четыре часа. Прирост массы при этом 15,8 %, а содержание кремния 6,0 %.

Содержание лигнина в древесине, подвергнутой взрывному автогидролизу, составило 25,3 %. Оптимальные условия для такой древесины более мягкие и составляют 50 °С и продолжительность четыре часа. Прирост массы и содержание связанного кремния 16,6 и 9,0 %, соответственно, что больше, чем для предгидролизованной древесины.

Таблица 3

Содержание лигнина в исходной древесине сосны и в древесине, подвергнутой предгидролизу и взрывному автогидролизу

Древесина	Содержание лигнина, %
Исходная	27,1
Предгидролизованная	35,0
Подвергнутая взрывному автогидролизу	25,3

Таблица 4

Влияние метода модифицирования на термическую устойчивость продуктов силилирования

Способ предварительной обработки	Температура при 5 % потере массы, °С	Температура при 10 % потере массы, °С	Потери массы при максимальной скорости потери		Остаток при 500 °С
			T, °С	%	
ВАГ	100	155	180	21	35
Предгидролиз	90	110	190	33	28

Таблица 5

Влияние условий предварительной обработки на динамику потери массы при исследовании термической устойчивости продуктов силилирования

Условия предварительной обработки	Потеря массы, %				
	Температура, °С				
	100	200	300	400	500
ВАГ	5	24	40	55	65
Предгидролиз	9	39	51	58	72

Состав и строение полученных в результате силилирования продуктов подтверждены данными ИК-спектроскопии.

В ИК-спектрах продуктов силилирования дихлордиметилсиланом древесины сосны 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 полном замещении гидроксильных групп.

В таблицах 4, 5 приведены данные термобариметрического анализа. На основании полученных данных можно сделать вывод о

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ ДИХЛОРДИМЕТИЛСИЛАНОМ

том, что продукты силилирования древесины сосны, предварительно подвергнутой взрывному автогидролизу отличаются более высокой термической устойчивостью по сравнению с древесиной сосны, подвергнутой предгидролизу. Это, по-видимому, связано с более высоким содержанием связанного кремния и повышением термостойкости лигнина, за счет его конденсации в процессе взрывного автогидролиза.

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.

Сопоставляя две схемы модифицирования (с предгидролизом и со взрывным автогидролизом), можно сделать вывод, что схема с применением взрывного автогидролиза позволяет получать более высокие показатели при значительном сокращении продолжительности процесса. Продолжительность самого взрывного автогидролиза значительно меньше, чем предгидролиза. Отсутствие участия различных опасных и вредных химических веществ в процессе взрывного автогидролиза также является его несомненным достоинством.

Сравнивая реакционную способность древесины сосны, подвергнутой взрывному автогидролизу, и древесины сосны, подвергнутой предгидролизу, в реакциях с диметилдихлорсиланом, можно сделать вывод, что подвергнутая взрывному автогидролизу древесина сосны более полно взаимодействует с силилирующим агентом, что очевидно связано с более высокой доступностью гидроксильных групп. Поэтому реакцию модифицирования древесины сосны, подвергнутой взрывному автогидролизу, можно проводить в менее жестких условиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведено силилирование предгидролизованной древесины сосны и древесины сосны, подвергнутой взрывному автогидролизу, дихлордиметилсиланом. Полученные продукты идентифицированы с помощью качественного, количественного анализа и данных ИК-спектроскопии.

Было исследовано влияние продолжительности и температуры процесса силилирования предгидролизованной древесины

сосны дихлордиметилсиланом на прирост массы и содержание кремния. Определены оптимальные условия проведения процесса модифицирования, а именно: продолжительность силилирования 4 часа, температура 65 °С. Прирост массы при этом составил 15,8 %, а содержание кремния 6,0 %.

Было исследовано влияние продолжительности и температуры процесса силилирования древесины сосны, подвергнутой взрывному автогидролизу дихлордиметилсиланом на прирост массы и содержание кремния. Определены оптимальные условия процесса модифицирования: продолжительность силилирования 4 часа, температура 50 °С. Прирост массы и содержание связанного кремния 16,6 и 9,0 %, соответственно.

Проведен сравнительный анализ реакционной способности предгидролизованной древесины и древесины, подвергнутой взрывному автогидролизу в реакциях силилирования дихлордиметилсиланом. В древесине, подвергнутой взрывному автогидролизу, содержание лигнина меньше чем в предгидролизованной и он претерпел существенные структурные изменения. Поэтому оптимальные условия проведения процесса модифицирования для предгидролизованной древесины более жесткие, и результаты по приросту массы и содержанию связанного кремния ниже, чем для древесины, подвергнутой взрывному автогидролизу.

Оценена термическая устойчивость продуктов модифицирования коры березы. Определены температуры начала потерь массы при максимальной скорости разложения. Продукты силилирования коры березы, подвергнутой ВАГ более термостойки во всем исследованном интервале температур.

Проведён анализ продуктов силилирования на растворимость в хлороформе, ацетоне, спирте, диоксане при комнатной температуре и при нагревании. Все кремнийсодержащие продукты практически не растворимы в данных органических растворителях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комарова Н.Г., Новикова О.В. // Ползуновский вестник. – 2006. – №3. – С. 147-152.
2. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – 320с.
3. Гравитис Я.А. // Химия древесины. – 1987. – № 5. – С. 3-21.