

связано с увеличением содержания гидрофильного компонента в ДПМ. При этом характерно двойное увеличение водопоглощения при суточной выдержке всех исследуемых образцов ДПМ. Интересно заметить, что водопоглощение и степень набухания ДПМ на основе ВПЭВП, были ниже чем в композициях с использованием ППЭВП, при аналогичном содержании наполнителя.

Аналогичная картина была характерна и для ДПМ на основе ППП ВПП. По нашему мнению, последнее напрямую связано с различием в химическом строении первичных и вторичных ПЭ и ПП: в составе макромолекул ВПЭВП и ВПП, вследствие протекания в них процессов термо- и фотодеструкции при переработке и эксплуатации в естественных условиях, происходит постепенное накопление карбонильных (кетонных) групп, которые позволяют несколько повысить степень сродства между гидрофильным древесным наполнителем и гидрофобным полимером за счет протекания реакций ацетилирования по карбонильным группам ВПЭВП и ВПП и гидроксильным группам целлюлозы, и тем самым снизить общее количество гидрофильных гидроксильных групп в ДПМ.

Было установлено так же, что плотность ДПМ увеличивалась с возрастанием содержания в них наполнителя – ДПМ на основе ПЭВП имели плотность от 922 кг/м^3 (исходный ВПЭВП) до 1042 кг/м^3 (ДПМ на основе ВПЭВП с 50 % мас. наполнителя). Для ДПМ на основе ПП данная характеристика возрастала от 891 кг/м^3 до 1040 кг/м^3 .

Таким образом, в ходе проведенных исследований было показано, что применение вторичных термопластов при производстве ДПМ позволяет не только снизить себестоимость изделий и полезно использовать отработанные полимерные материалы, но и несколько улучшить такие важные их эксплуатационные характеристики как водопоглощения и степень набухания.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ОТХОДОВ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ

Комарова Н.Г., канд. хим. наук, Горлова А.П.

ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И.Ползунова»

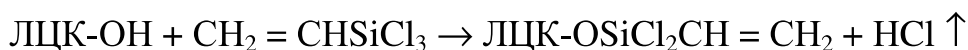
*656038, Российская Федерация, Алтайский край, г. Барнаул, пр. Ленина, 46
E-mail: vadandral@mail.ru*

Как известно, древесина является ценным, натуральным композиционным материалом, в состав которого входят такие полимеры природного происхождения, как целлюлоза, гемицеллюлозы и лигнин. Расширение производств, связанных с деревообработкой ставит перед исследователями задачу поиска новых эффективных способов переработки отходов. В последние годы наблюдается возрастание интереса к различным способам глубокого физико-химического модифицирования лигноцеллюлозного комплекса (ЛЦК),

что представляет большой научный и практический интерес. В литературе имеется ряд публикаций посвященных поверхностному модифицированию (путем пропитки) изделий из древесины различными кремнийорганическими соединениями с целью придания им ценных эксплуатационных свойств. В результате чего было достигнуто улучшение прочностных характеристик, огнестойкости и погодоустойчивости, повышение антифрикционных, гидрофобных свойств, формоустойчивости и износостойкости [1]. Сведения в научной литературе о глубоком химическом модифицировании древесины с применением кремнийорганических соединений малочисленны и преимущественно касаются исследований по силилированию лигнина [2-10].

Целью данной работы являлось исследование процесса глубокого физико-химического модифицирования отходов древесины сосны винилтрихлорсиланом, изучение влияния условий предварительной обработки (предгидролиз и баротермическая обработка), а также влияния условия силилирования на содержание связанного кремния и выход продукта.

Для исследований использовали измельченную древесину сосны, отбирали фракцию опилок размером 0,63-1,25 мм. Процесс модифицирования проводили по двум схемам. Согласно схеме 1 из древесины были удалены экстрактивные вещества спиртобензольной смесью в аппарате Сокслета, затем для удаления гемицеллюлоз ее подвергали предгидролизу 1% раствором серной кислоты. Силилирование проводили при различных температурах и продолжительности. Согласно схеме 2 древесные опилки подвергали баротермической обработке при температуре 190 °С в течение 10 минут, затем химическому модифицированию. Силилирование проводили в среде толуола в присутствии пиридина. Пиридин добавляли для связывания выделяющегося хлористого водорода, исходя из предположения, что потенциальным источником образования хлористого водорода является весь хлор винилтрихлорсилана. Кремнийорганические соединения не стойки к воздействию влаги воздуха, поэтому для устранения воздуха и хлористого водорода, выделяющегося при реакции, модифицирование проводили в токе азота. Продукт осаждали петролейным эфиром, отфильтровывали, промывали петролейным эфиром, затем до отрицательной реакции на ионы Cl⁻. Реакция силилирования лигноулеводного комплекса древесины винилтрихлорсиланом протекает следующим образом:



Механизм превращений этого типа был исследован на лигнине в работе [5]. Основная роль пиридина, вероятно, заключается в образовании сильнополярных комплексов, которые нестабильны и диссоциируют уже при комнатной температуре, образуя активный катион, инициирующий силилирование [2].

В ходе исследования было рассмотрено влияние температуры и продолжительности силилирования на прирост массы продукта и содержание кремния в древесине, подвергнутой различной предварительной подготовке. Данные занесены в таблицу 1.

Таблица 1 – Влияние температуры и продолжительности силилирования на прирост массы и содержание кремния в предгидролизованной древесине

Вре- мя, ч	Температура, °С									
	40		50		60		70		80	
	При- рост массы, %	Масс. доля Si, %	При- рост массы, %	Масс. доля Si, %	При- рост массы, %	Масс. доля Si, %	При- рост массы, %	Масс. доля Si, %	При- рост мас сы, %	Масс. доля Si, %
2	2,5	2,1	11,2	4,3	20,6	7,9	21,3	13,1	16,2	4,5
4	4,0	2,7	16,2	4,6	21,1	12,6	17,0	5,5	14,2	3,7
6	5,4	3,1	15,9	4,4	18,8	7,2	7,7	4,7	4,8	3,1
8	4,9	2,9	13,4	3,8	16,7	5,3	6,4	4,5	4,1	2,5

Из результатов, приведенных в таблице, следует, что при увеличении продолжительности процесса от двух до восьми часов и температуре процесса от 40 до 80 °С значения прироста массы и содержания кремния проходят через максимум. Из полученных данных следует, что наибольшие значения прироста массы и содержания связанного кремния (21,3 % и 13,1 %, соответственно) были достигнуты при температуре 70 °С и продолжительности процесса два часа, следовательно эти условия являются оптимальными по исследованным параметрам для процесса силилирования винилтрихлорсиланом древесины сосны. Увеличение продолжительности силилирования более двух часов и повышении температуры выше 70 °С приводит к деструктивным процессам силилированного лигноцеллюлозного материала. В результате чего прирост массы и содержание кремния в продуктах снижаются.

В данной работе также было изучено влияние баротермической обработки на последующий процесс силилирования. Баротермический процесс включает кратковременную обработку древесины водяным паром и последующий моментальный сброс давления – “выстрел” обработанной древесины из реактора. В результате чего происходят существенные изменения в надмолекулярной структуре древесины, увеличивается доступность гидроксильных групп компонентов древесины.

В ходе работы было изучено влияние условий силилирования древесины сосны, предварительно подвергнутой баротермической обработке. Данные приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Влияние температуры и продолжительности силилирования на прирост массы и содержание кремния в древесине, подвергнутой баротермической обработке

Время, ч	Температура, °С					
	60		70		80	
	Прирост массы, %	Масс. доля Si, %	Прирост массы, %	Масс. доля Si, %	Прирост массы, %	Масс. доля Si, %
2	21,9	9,4	11,6	4,7	12,3	4,0
4	23,6	13,6	24,9	15,3	19,2	14,6
6	24,0	14,2	26,1	22,2	23,5	20,3
8	22,7	12,1	23,4	20,8	22,9	19,3

Из результатов, приведенных в таблице 2 видно, что наблюдается та же экстремальная закономерность, как и при силилировании предгидролизованной древесины. При увеличении продолжительности процесса от двух до восьми часов и температуры процесса от 60 до 80 °С значения прироста массы и содержания кремния проходят через максимум.

Наибольший прирост массы и максимальное содержание кремния (26,1 % и 22,2 %) были достигнуты при температуре 70 °С и продолжительности шесть часов, следовательно эти условия являются оптимальными по приросту массы и содержанию кремния для процесса силилирования древесины сосны, подвергнутой баротермической обработке. Увеличение продолжительности силилирования более шести часов и повышение температуры выше 70°С приводит к деструктивным процессам.

Выбор схемы модифицирования, в основном, определяется техническими возможностями (наличием баротермической установки) и необходимостью введения определенного содержания кремния.

Получение кремнийсодержащих лигноцеллюлозных материалов было подтверждено качественными реакциями на кремний, а также анализом остатка полученного при сжигании продуктов силилирования. Продукты модифицирования винилтрихлорсиланом содержат связанный хлор, что также было подтверждено качественной реакцией (проба Бельштейна).

Строение продуктов модифицирования винилтрихлорсиланом древесины сосны было подтверждено данными ИК – спектроскопии. В спектрах продуктов силилирования винилтрихлорсиланом 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 СН и СН₂); 3750 – 3125 см⁻¹ (валентные колебания ОН-групп), что говорит о неполном замещении, а также полосы 3095 – 3010 см⁻¹ (валентные колебания связи =СН); 1680 – 1640 см⁻¹ (колебания связи – С = С –).

Полученные кремнийсодержащие продукты могут быть использованы в составе прессмасс для изготовления плитных материалов различного назначения.

1. Покровская Е. Н., Котенова И. В. Гидрофобизация древесных материалов фосфор- и кремнийорганическими соединениями // Строительные материалы. – 2003. – № 5. – С. 40 – 41.
2. Сергеева В. Н., Тельшева Г. М., Панкова Р. Е., Лебедева Г. Н. Кремнийорганические производные лигнина. I. Модификация лигнина органозамещенными хлорсиланами // Химия древесины. – 1977. – №1. – С. 83 – 86.
3. Тельшева Г. М., Панкова Р. Е., Сергеева В. Н. Кремнийорганические производные лигнина. II. Взаимодействие лигнина с метилвинилдихлорсиланом // Химия древесины. – 1986. – №4. – С. 73 – 78.
4. Schneider M. H., Brebner K. J. Wood – polymer combinations. The chemical modification of wood by alkoxysilane coupling agents // Wood Sci. and Technol. – 1985. – Vol. 19, N 1. – P. 67 – 73.
5. 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.
6. Brebner K. J., Schneider M. H. Wood– polymer combinations. Boudling of alkoxysilane coupling agents to wood // Wood Sci. and Technol. – 1985. – Vol. 19, N 1. – P. 75 – 81.
7. Комарова Н.Г., Новикова О.В., Чернов М. П. Силилирование лигноцеллюлозных материалов // Ползуновский вестник. – 2006.— Вып. 2. — Ч. 1. — С.136-141.
8. Комарова Н.Г., Ширяев Д.В. Изучение процесса модифицирования коры березы кремнийорганическими соединениями // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3. – С. 285-289.
9. Комарова Н.Г., Гордеева Е.С. Изучение процесса силилирования древесины березы // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3. – С.295-298.
10. Комарова Н.Г., Забродина И.В. Модифицирование промышленных отходов древесины сосны дихлордиметилсиланом // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С. 304-307.

СИНТЕЗ ϵ -АМИНОКАПРОНАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Коньшин В.В., канд. хим. наук, Ермоленко В.Н., Ефрюшин Д.Д.
ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»

656038, Российская Федерация, Алтайский край, г. Барнаул, пр. Ленина, 46
E-mail: v-konshin@mail.ru

Сложные эфиры ϵ -аминокапроновой кислоты (ϵ -АКК) (например, с глицерином) широко применяются в качестве компонента мазей для смягчения кожи, а также замедляют распад лекарственной субстанции. Кроме биологических аспектов применения некоторые соединения ϵ -АКК (в частности, полифторалкиловые сложные эфиры) могут использоваться как модификаторы поли- ϵ -капроамида, применяемого в производстве литевых компози-