

Химическое модифицирование древесины

Н. Г. Базарнова, И. Б. Катраков, В. И. Маркин

НАТАЛЬЯ ГРИГОРЬЕВНА БАЗАРНОВА — доктор химических наук, профессор кафедры органической химии, декан химического факультета Алтайского государственного университета (АлтГУ). Область научных интересов: химия древесины и ее основных компонентов.

ИГОРЬ БОРИСОВИЧ КАТРАКОВ — кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии, заместитель декана химического факультета АлтГУ. Область научных интересов: химия древесины и ее основных компонентов.

ВАДИМ ИВАНОВИЧ МАРКИН — кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии АлтГУ. Область научных интересов: химия древесины и ее основных компонентов.

656049 Барнаул, просп. Ленина, д. 61, АлтГУ, тел./факс (3852)36-73-88,
E-mail bazarnova@chemwood.dcn-asu.ru

Древесина — важный материал, используемый в промышленности, который дает человечеству природа. Ежегодно в результате фотосинтеза на Земле образуется более 40 млрд т древесины [1], ежегодные заготовки которой превышают 1,5 млрд т.

Основное количество заготавливаемой древесины идет на производство различных материалов и используется в качестве топлива. Значительная ее часть идет на химическую переработку и, прежде всего, на получение из нее целлюлозы, предгидролиз, пиролиз и др. С начала XX века были предприняты попытки осуществить модифицирование древесины различными химическими реагентами, но широкого развития эти исследования не получили.

В последнее десятилетие в мире усилился интерес к изучению процессов химического модифицирования древесины. Основное направление этих исследований — поверхностное модифицирование древесины с целью улучшения таких свойств изделий из нее, как сохранение размеров, прочности, биостойкости, придания ей пластичности или термопластичности последующего формования. Так, основные усилия зарубежных ученых, входящих в группу Thematic Network on Wood Modification [2], финансируемой Европейским Союзом, направлены на улучшение эксплуатационных характеристик древесины. Известны работы, направленные на повышение устойчивости к действию древесина-разрушающих микроорганизмов [3], увеличение адгезионной способности поверхности древесины [4], получение различных композиционных материалов [5–9], увеличение огне- и влагоустойчивости древесины [10, 11].

Способы обработки поверхности древесины подробно освещены в монографиях и обзорах [3, 10, 11]. Предлагаются разнообразные способы химического модифицирования древесины, включающие ацилирование [12, 13], алкилирование [10, 11], карбоксиметилирование [14–16], бензилирование [5, 17], цианэтилирование [5, 6, 18], взаимодействие с изоцианатами [19–22], эпоксидами этилена, пропилена, бутилена [23], эпихлоргидрином [24] и формальдегидом [10, 11], обработку различными полимерами [25–28]. Поверхностное модифицирование образцов или изделий из древесины обеспечивается неглубоким проникновени-

ем реагента (на 1–1,5 см [11]), что придает им ряд полезных свойств.

Предлагают способы получения непосредственно из древесины сложных эфиров целлюлозы, например, ацетатов или смешанных эфиров [29, 30], карбоксиметилированной целлюлозы [31] и др.

Очень важное, на наш взгляд, направление химического модифицирования — получение непосредственно из древесины или другого растительного сырья продуктов, обладающих комплексом полезных свойств, способных частично или полностью заменить аналогичные производные на основе целлюлозы после ее химической переработки.

Древесина состоит из двух типов различных в химическом отношении полимеров (углеводного и ароматического характера), каждый из которых может превращаться в пластичные или растворимые в органических растворителях материалы своим путем. Тем не менее, и у лигнина, и у полисахаридов имеются похожие свойства из-за наличия у них одинаковых функциональных групп, прежде всего гидроксильных. Простейший расчет на основании данных о содержании основных компонентов в древесине показывает, что содержание гидроксильных групп составляет порядка 25%(масс.). Именно по гидроксильным группам и идет поиск химических реакций общего характера, в которые могут вступать полимеры обоих типов.

В последние годы сформировалось новое направление в химии древесины, связанное с химической переработкой древесины в высокомолекулярные композиции, содержащие в своем составе модифицированные компоненты: целлюлозу, лигнин, гемицеллюлозы [32]. Цель этих исследований — создание теоретических основ химического модифицирования биомассы растительного сырья без предварительного разделения ее на отдельные компоненты и получение высокомолекулярных композиций. Исследования проводятся по следующим направлениям:

— поиск рациональных способов химического модифицирования древесины и другого растительного сырья в высокомолекулярные композиции с заданными свойствами;

— разработка методов исследования и анализа модифицированной древесины с использованием ИК-

спектроскопии с Фурье-преобразованием, хромато-масс-спектроскопии, термомеханической спектроскопии;

— описание топочимии процессов модифицирования древесины в высокомолекулярные композиции на основе данных о реакционной способности гидроксильных групп целлюлозы, гемицеллюлоз, лигнина непосредственно в стенке растительной клетки.

В настоящем обзоре сделана попытка осветить основные работы, проведенные в этой области химии древесины.

Модифицирующие реагенты и реакции

Основные превращения биомассы древесины [33] существенно расширяются новыми возможными направлениями химического модифицирования (рис. 1). Исследован ряд реакций, которые приводят к получению целой группы продуктов, обладающих комплексом полезных свойств. Среди большого разнообразия химических реагентов, с которыми в принципе может взаимодействовать древесина, основное направление проведенных исследований нацелено на реакции с O-алкилирующими и O-ацилирующими реагентами, при взаимодействии с которыми OH-содержащие структурные компоненты (целлюлоза, гемицеллюлозы, лигнин) превращаются в простые или сложные эфиры. При этом образуются полимерные композиции, обладающие рядом уникальных свойств.

Карбоксиметилирование древесины в суспензионной среде

Реакция карбоксиметилирования древесины проводится в две стадии: предварительная обработка щелочью и собственно карбоксиметилирование, которое можно представить схемой:



где D — матрица древесины.

Реакция осуществляется как суспензионным [34], так и твердофазным способами [35, 36]. Алкилирующим реагентом является монохлоруксусная кислота в виде монохлорацетата натрия; процесс осложняется побочной реакцией — гидролизом монохлоруксусной кислоты или монохлорацетата натрия до гликолята натрия, так как реакция протекает в присутствии щелочи:



Ранее описано карбоксиметилирование непосредственно древесины [37—43], а также отходов сельскохозяйственной переработки или однолетних растений [44—46]. Лишь в некоторых работах предприняты попытки исследовать закономерности протекания реакции карбоксиметилирования растительного сырья [37, 38, 47].

Реакцию карбоксиметилирования древесины различных пород и однолетних растений [32, 48, 49] сус-

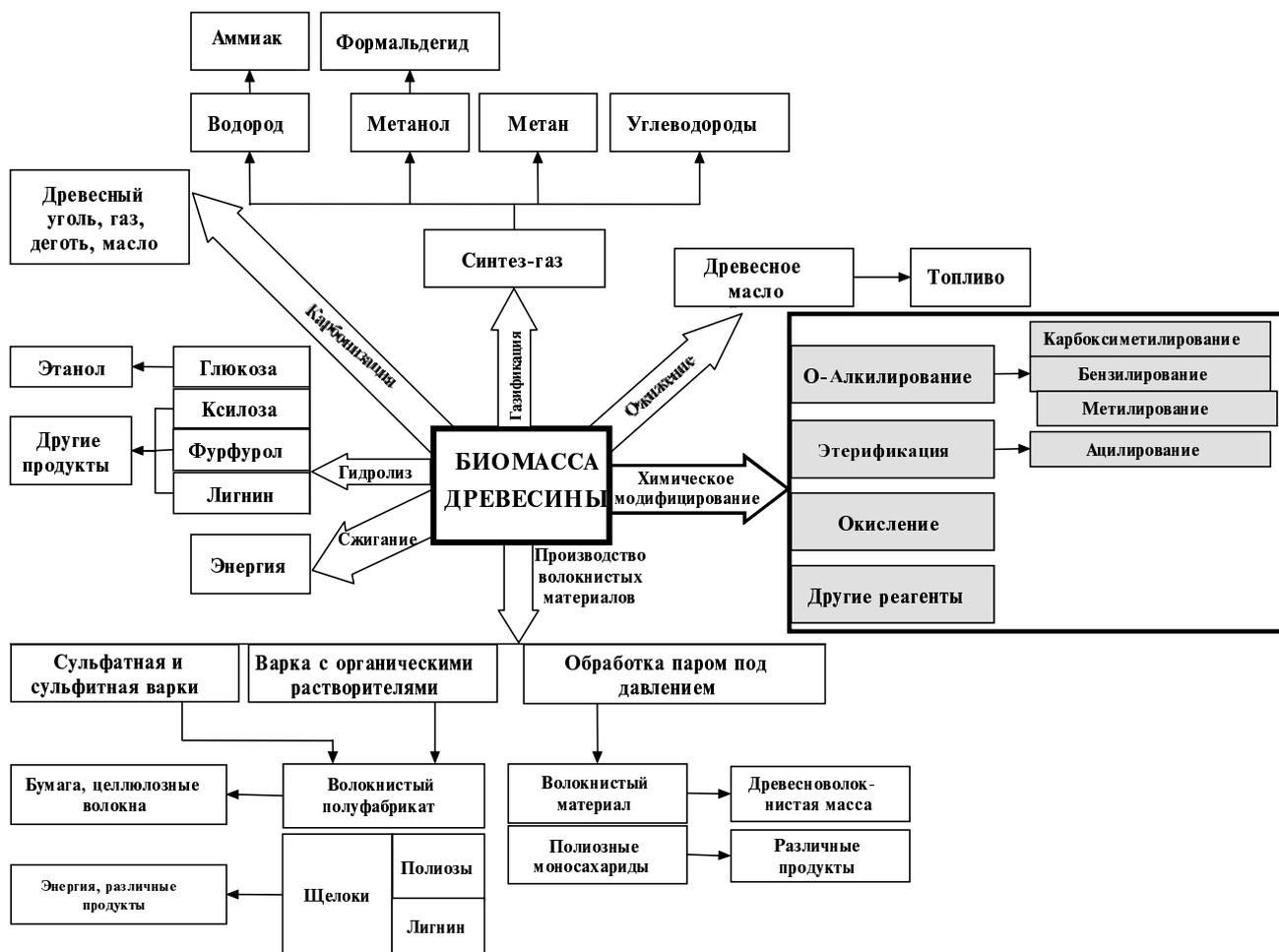


Рис. 1. Основные пути переработки биомассы древесины

пензионным способом можно проводить в воде [48], смеси пропанол-2—вода [49], различных органических растворителях [48, 50]. Продукт карбоксиметилирования с максимальными растворимостью в воде и содержанием 27,5% карбоксиметильных групп (КМГ) получен после обработки древесины березы водно-спиртовым раствором щелочи при 100 °С в течение 2,5 ч с последующим карбоксиметилированием при 55 °С, 2 ч. При карбоксиметилировании древесины в органических растворителях содержание КМГ и растворимость продуктов в воде увеличиваются в апротонных и уменьшаются в протонных растворителях с возрастанием их полярности [48, 50]. Относительная вязкость щелочных растворов продуктов карбоксиметилирования изменяется в пределах 1,01—1,21. Изменяя природу растворителя, можно синтезировать продукты с заданными свойствами.

Проведение реакции в смесях растворителей (например, этанол—пропанол-2 или бензол—этанол—вода) позволяет значительно изменять свойства продуктов карбоксиметилирования в зависимости от состава смеси [51, 52]. Большее количество карбоксиметильных групп содержится в продуктах, полученных при содержании этанола в системе этанол—пропанол-2 ≈ 80% или с содержанием этанола в интервале 40—50% в системе этанол—бензол.

Изучение карбоксиметилирования древесины и другого растительного сырья показало, что определяющей является стадия предварительной щелочной обработки [53—55].

В работе [56] нами проведена оптимизация условий карбоксиметилирования древесины в пропанол-2 методом полного факторного эксперимента. Варьированием температуры и продолжительности предварительной обработки древесины осины гидроксидом натрия, жидкостного модуля и весового соотношения древесины и монохлорацетата натрия установлено, что в пределах варьируемых факторов определяющее влияние на содержание КМГ, растворимость и относительную вязкость щелочных растворов продуктов оказывают продолжительность и температура предварительной щелочной обработки.

При проведении реакции карбоксиметилирования древесины в присутствии трихлоруксусной кислоты наблюдается увеличение относительной вязкости водных растворов, что свидетельствует о сшивающей роли трихлоруксусной кислоты [57].

Карбоксиметилирование древесины в атмосфере азота препятствует окислительной деструкции целлюлозы, входящей в состав древесины, вследствие чего повышается относительная вязкость щелочных растворов продуктов карбоксиметилирования [58].

Карбоксиметилирование древесины твердофазным способом

При создании технологий безотходной химической переработки растительных материалов предполагается отказ от технологических схем, в которых предусмотрено использование воды или органических растворителей. С этой целью нами разработаны способы карбоксиметилирования древесного и недревесного растительного сырья твердофазным способом [59, 60] в различного типа мельницах (виброцентробежных, планетарных, шаровой ротационной) [32, 61—63].

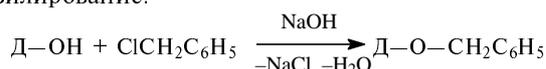
Карбоксиметилирование древесины хвойных и лиственных пород (осина, тополь, сосна, ель) и биомассы надземной части тростника в присутствии небольших количеств воды (жидкостный модуль — 1) в шаровой ротационной мельнице при последовательной и одновременной загрузке реагентов сопровождается образованием продуктов, растворимых в воде и содержащих в своем составе 22,2—41,3% КМГ. Реакцию проводят при мольном соотношении реагентов (на количество ОН-групп в древесине).

Уменьшение доли алкилирующего агента приводит к снижению содержания КМГ, небольшому повышению относительной вязкости продукта; на растворимости образцов это практически не отражается. Структура древесины, формирующаяся в процессе измельчения, зависит от формы мелющих тел (шары или цилиндры) и оказывает влияние на степень замещения. С увеличением продолжительности реакции возрастают: содержание КМГ, растворимость в воде, вязкость щелочных растворов продуктов. Свойства продуктов твердофазного синтеза в шаровых мельницах определяются размером частиц, образующихся по окончании реакции. Этот параметр регулируют с помощью формы и размеров мелющих тел.

В результате твердофазного карбоксиметилирования древесного и недревесного растительного сырья в виброцентробежной мельнице в одну стадию получены продукты, содержащие в своем составе 8,9—20,5% КМГ, с растворимостью в воде 80—98%. Продукты с более высокой вязкостью их щелочных растворов могут быть получены при добавлении в реакционную смесь воды до жидкостного модуля 0,3—1 или при уменьшении размеров мелющих тел [32].

Бензилирование древесины

Реакция бензилирования древесины, так же как и карбоксиметилирования, осуществляется в две стадии: предварительная обработка щелочью и собственно бензилирование:



В 80-х годах XX века интерес к бензилированию древесины возрастает. Наиболее полное освещение этой реакции приведено в работе [17]. Известны также публикации, в которых описывается использование бензилированной древесины в качестве компонента в различных композиционных материалах [6—9, 64—68].

Авторами [32, 69] проведено систематическое исследование свойств продуктов и закономерностей протекания реакции бензилирования древесины. Продукт бензилирования древесины представляет собой светло-желтый порошок. Содержание бензильных групп в нем зависит от продолжительности и температуры реакции и изменяется от 3,4 до 34,3% [70]. Основная реакция заканчивается через 2—2,5 ч. Полученные продукты частично растворимы в ацетоне (50%) и диоксане (79%), практически полностью растворимы в хлороформе (95%) [69].

Использование механохимического воздействия на стадии щелочной обработки позволяет снизить расход действующих агентов до эквимолярных соотношений и получить продукты с содержанием бензильных групп, сравнимым с таковым для продуктов, полученных в избытке реагентов. Содержание бензильных

групп в образцах в зависимости от условий синтеза составляет 10,0–26,8%, растворимость в хлороформе 6,0–32,0% [71].

Продукт с содержанием 33,4% бензильных групп характеризуется температурой начала интенсивной потери массы (t_n) 180 °С, что на 40 °С ниже, чем для исходной древесины. Это позволяет использовать его в качестве термопластичного связующего (с концентрацией 10–30%) для получения плитных материалов методом горячего формования при температуре 120–180 °С [69]. Такие плитные материалы соответствуют требованиям, которые предъявляют к ДСП с фенолоформальдегидными смолами [72, 73], и имеют следующие характеристики: прочность на изгиб 21,4–37,9 МПа, водопоглощение за 2 ч 4,7–19,9%, за 24 ч 13,1–111,2%; водонабухание за 2 ч 2,0–16,0%, за 24 ч 4,9–79,7%.

Метилирование древесины

Метилирование отдельных компонентов растительной клетки (целлюлозы и лигнина) известно давно [74, 75].

В работе [76] проведено химическое модифицирование последовательной обработкой древесины 40%-ным раствором гидроксида натрия и диметилсульфатом, в результате получают смесь метилированных целлюлозы и гемицеллюлоз.

Продукты метилирования образуются при проведении реакции как суспензионным способом, так и в шаровой мельнице без добавления растворителя. При этом получают растворимые на 90–98% в воде продукты с содержанием метоксильных групп 10–14%.

Анализ ИК-спектров продуктов метилирования древесины осины позволяет предположить, что в результате реакции с диметилсульфатом в продукте после его очистки остаются в основном метилированные полиозы и в небольшом количестве остаточный лигнин, который фиксируется методом УФ-спектроскопии [77].

Этерификация древесины

Из всех реакций химической модификации древесины наиболее исследована реакция ацетилирования древесины. Самые первые работы были проведены в первой половине XX века [78–80]. Последние данные более полно приведены в обзорах [3, 10, 11, 81].

Взаимодействие ОН-содержащих компонентов (целлюлозы, гемицеллюлоз, лигнина) с карбоновыми кислотами непосредственно в древесине протекает в

присутствии кислотных катализаторов с образованием сложных эфиров в поверхностных слоях образцов. Такая обработка придает древесине формостабильность [10, 11].

Нами разработан способ модифицирования древесины смесью уксусного ангидрида и карбоновой кислоты в присутствии перхлората магния вместо традиционно используемых смеси уксусной кислоты и ангидрида другой карбоновой кислоты [82]. Модифицированная древесина, содержащая в своем составе наряду с остатками уксусной остатками пропионовой, масляной, валериановой, каприловой и других кислот, растворяется на 70–95% в ацетоне или хлороформе и проявляет термопластичные свойства.

Высокозамещенные продукты получены при этерификации древесины, предварительно обработанной в шаровой ротационной мельнице (ШРМ) при 2000 об/мин совместно с перхлоратом магния в течение 5 мин. Механохимическая обработка древесины перхлоратом магния в ШРМ при 270 об/мин в течение 2 ч также повышает реакционную способность древесины к этерификации и образованию высококорастворимых продуктов, которые по свойствам близки этерифицированной древесине, измельченной в виброцентробежной мельнице (ВЦМ) с цилиндрами в качестве мелющих тел в присутствии перхлората магния [32].

Смесь сложных эфиров целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина получают при взаимодействии древесины с уксусным ангидридом и карбоновой кислотой после обработки ее гидроксидом натрия [12].

Реакционная способность целлюлозы, гемицеллюлоз, лигнина при модифицировании их непосредственно в клеточной стенке

Реакционная способность высокомолекулярных компонентов, составляющих древесную матрицу, определяется ее строением. Лигнин и гемицеллюлозы, сосредоточенные большей частью в межклеточном веществе и поверхностных слоях клеточной стенки, образующих лигноуглеводную матрицу, являются наиболее доступными для реагентов в известных процессах химической переработки древесины [83].

Для установления состава и закономерностей превращений отдельных компонентов непосредственно в древесине нами разработана общая схема выделения продуктов О-алкилирования или О-ацилирования древесины [32] (рис. 2).



Рис. 2. Схема выделения компонентов из модифицированной древесины

В реакции карбоксиметилирования целлюлоза непосредственно в древесине подвергается замещению в меньшей степени, чем лигнин и гемицеллюлозы [84, 85]. В образцах КМ-холоцеллюлозы — карбоксиметилцеллюлозы, выделенной из карбоксиметилированной древесины, полученной как твердофазным, так и суспензионным способами, содержится небольшое количество (27%) карбоксиметильных групп, что соответствует степени замещения порядка 80 на 300 ОН-групп (в 100 ангидроглюкозных единицах). Сравнительный анализ КМ-холоцеллюлозы и КМ-целлюлозы показывает, что карбоксиметильные группы распределены в них примерно одинаково. Это обусловлено тем, что реакция протекает, в первую очередь, в термодинамически совместимых областях и распределение карбоксиметильных групп между ОН-группами целлюлозы и гемицеллюлоз определяется соотношением компонентов в этой области (50 : 50).

Бензилирование изолированной целлюлозы протекает более глубоко, чем непосредственно в древесине, и заканчивается через 2 ч от начала бензилирования. Продукты бензилирования, полученные с использованием механохимической активации, более неоднородны по сравнению с бензилпроизводными, полученными в избытке реагентов, и содержат в своем составе фрагменты незамещенных макромолекул целлюлозы и лигнина, которые были выделены методами Кюршнера и Комарова [86].

Результаты кинетических исследований показывают, что реакционная способность компонентов уменьшается в следующем ряду: целлюлоза, холоцеллюлоза, древесина, 4-О-метилглюкуроноксилан и диоксанлигнин [87].

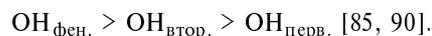
Из сравнения ИК- и ^{13}C ЯМР-спектров исходного и бензилированного 4-О-метилглюкуроноксилана, установлено, что в ходе реакции происходит отщепление 4-О-метилглюкуроновой кислоты (~10%). Распределение бензильных групп в бензилцеллюлозе между первичными и вторичными гидроксильными группами равно 1,8 : 1, что установлено из ^{13}C ЯМР-спектров [88].

Этерификация как изолированной целлюлозы, так и целлюлозы непосредственно в древесине, протекает с более низкими степенями превращения, чем для гемицеллюлоз и лигнина. В смешанных сложных эфирах целлюлозы содержится меньшее количество остатков пропионовой, масляной или валериановой кислот, чем в эфирах холоцеллюлозы и гемицеллюлоз. Высококристаллические микрофибриллы целлюлозы покрыты слоями гемицеллюлоз, поэтому ее ОН-группы стерически менее доступны для больших по объему молекул карбоновых кислот [32, 89].

Неоднородность замещения в элементарных звеньях макромолекул гемицеллюлоз подтверждается наличием незамещенных моносахаридов, которые найдены и количественно определены в гидролизатах карбоксиметилированной и бензилированной древесины. Степень превращения гемицеллюлоз в реакциях карбоксиметилирования и бензилирования сравнима и составляет 70—80% [32, 48, 70].

Лигнин в составе древесины карбоксиметилируется в меньшей степени, чем в изолированном состоянии (реакции проводили в идентичных условиях). Так из карбоксиметилированной древесины осины выделен лигнин с содержанием карбоксиметильных групп от

2,0 до 12,4% (около 50% от теоретически возможного количества карбоксиметильных групп). Реакционная способность гидроксильных групп лигнина в реакции карбоксиметилирования, осуществленной как суспензионным, так и твердофазным способами изменяется следующим образом:



В бензилированных диоксанлигнине и лигнине, выделенном из бензилдревесины, через 6 ч от начала реакции (110 °С) содержится 20,9 и 24,8% бензильных групп соответственно, что составляет примерно половину от прореагировавших кислых ОН-групп [86].

Превращения лигнина в процессе О-ацилирования изучены на примере лигнинов Фрейденберга и выделенного из древесины, обработанной смесью уксусного ангидрида и масляной кислоты [91]. Данные по содержанию ацильных групп в лигнине (в составе древесины) показывают, что за 8—10 ч 75—90% гидроксильных групп лигнина ацилируются, причем количество введенных ацильных групп больше, чем, например, бутирильных.

Реакционная способность ОН-групп лигнина при этерификации уменьшается в ряду:



Реакционная способность ОН-групп структурных компонентов древесины по данным ИК-Фурье спектроскопии

Физические и физико-химические методы исследования (ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопия, хромато-масс-спектроскопия) нередко применяются в химии древесины, хотя потенциал этих методов и особенно ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием для этого объекта существенно больше.

Методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье нами проведено систематическое изучение бензилированных, карбоксиметилированных и ацетилированных целлюлозы, лигнина и древесины в зависимости от степени превращения, что позволило построить спектральные модели и детально интерпретировать ИК-спектры продуктов реакций [93, 94].

В спектральных моделях бензилированной древесины и ее компонентов выявлены полосы, характеризующие степень превращения алифатических и фенольных гидроксильных групп: $1208 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ — валентные колебания связи Ph—CH₂ бензилоксигрупп, прореагировавших с алифатическими гидроксильными группами; $1230 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ — валентные колебания связи Ph—CH₂ бензилоксигрупп, прореагировавших с фенольными гидроксильными группами. Рассчитаны коэффициенты экстинкции найденных полос. Разработан метод количественного определения степени превращения алифатических и фенольных гидроксильных групп в реакции бензилирования [94—96].

В спектральных моделях карбоксиметилированной древесины и ее компонентов также выявлены полосы, характеризующие степень превращения алифатических и фенольных гидроксильных групп: $1740 \pm 3 \text{ см}^{-1}$ — валентные колебания C=O связи карбоксиметильных групп, прореагировавших с алифатическими гидроксильными группами; $1712 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ — валентные колебания C=O связи карбоксиметильных групп, прореагировавших с фенольными гидроксильными группами.

пами. Рассчитаны коэффициенты экстинкции найденных полос. Разработан метод количественного определения степени превращения алифатических и фенольных гидроксильных групп древесины в реакции карбоксиметилирования [97, 98].

Спектральные исследования показывают, что производные древесины, полученные в различных реакциях, содержат в своем составе замещенные целлюлозу, лигнин, гемицеллюлозы. Замещение осуществляется неравномерно.

Методом ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием установлено, что в процессах бензилирования и карбоксиметилирования целлюлозы непосредственно в древесине реакционная способность гидроксильных групп при атомах углерода уменьшается в ряду $C_{(6)} > C_{(2)} > C_{(3)}$ [94, 95, 98]. Соотношение количества бензильных групп у первичного и вторичных атомов углерода элементарного звена макромолекулы бензилцеллюлозы составляет $\sim 1,8 : 1$. Реакционная способность гидроксильных групп целлюлозы при ацетилировании ее непосредственно в древесине изменяется в ряду $C_{(2)} \approx C_{(6)} > C_{(3)}$ [94, 99, 100].

Таким образом, метод ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием позволяет дифференцированно определять в модифицированной древесине гидроксильные группы лигнина и полиоз, которые вступили в химическое взаимодействие.

Изучение структурных превращений древесины при модифицировании методом термомеханической спектроскопии

Термомеханическая спектроскопия — новый комплексный метод исследования молекулярно-топологического строения полимеров без их предварительного растворения, основанный на использовании свойств макромолекул полимера, помещенного в переменное во времени температурное поле (режим термомеханического анализа) [94].

Метод интенсивно используется для изучения синтетических полимеров и их композиций с начала 90-х годов прошлого века. Нами вместе с разработчиками метода впервые проводятся систематические исследования продуктов модифицирования древесины в высокомолекулярные композиции [94, 101—104].

В результате сравнительного анализа образцов исходной древесины и продуктов ее модифицирования получена новая информация о состоянии молекулярной и топологической структуры древесной матрицы до и после химического воздействия [94, 103—105]. Полимерная матрица древесины в процессах бензилирования, этерификации, карбоксиметилирования в суспензионной среде и в твердой фазе претерпевает значительные изменения [94].

Продукты карбоксиметилирования имеют более низкие молекулярные массы по сравнению с исходной древесиной, что свидетельствует как о разрушении трехмерных сеток, образуемых лигнином и гемицеллюлозами, лигноуглеводных и водородных связей, а также о деструкции макромолекул высокомолекулярных компонентов древесинного вещества. Об этом также свидетельствуют более низкие температуры стеклования, плавления и текучести карбоксиметилированных производных по сравнению с исходной древесиной. Продукты карбоксиметилирования, полученные твердофазным способом, имеют меньшее количе-

ство температурных переходов по сравнению с продуктами карбоксиметилирования, полученными в суспензионной среде, что указывает на унифицирование фазового состава продуктов модифицирования в зависимости от метода [94, 106].

Продукт бензилирования древесины осины после двух часов реакции является моноблочным и однородным. Плавление этой структуры начинается при температуре 39°C и продолжается вплоть до начала процесса молекулярного течения 125°C . Увеличение продолжительности бензилирования до 8 ч повышает глубину модифицирующего воздействия, проявляющуюся в некотором нарушении регулярности структуры цепи и в связи с этим появлением аморфной фракции (6%) с температурой стеклования $T_{\text{стекл}} = -15^\circ\text{C}$. Рассчитанный геометрический свободный объем соответствует гибкоцепному полимеру [107].

При ацилировании древесины, после измельчения ее в ВЦМ, формируется псевдокристаллическая либо кристаллическая структура с низко- и высокотемпературными блоками, последний характеризуется бимодальной функцией ММР. Продукты этерификации имеют по два—три температурных перехода в области до 150°C , что свидетельствует о значительных изменениях, происходящих в древесной полимерной композиции в процессе реакции.

Структура высокомолекулярной композиции компонентов в исходной древесине претерпела значительные изменения после всех модифицирующих реакций. Введение гидрофобных и гидрофильных заместителей, снижающих межмолекулярное взаимодействие, уменьшение молекулярных масс компонентов отразилось на релаксационных характеристиках, сегментальной подвижности фрагментов макромолекул, способности объемного расширения при нагревании. Данная информация является особенно ценной для прогнозирования направлений химического модифицирования растительных материалов с целью получения продуктов с заданными свойствами.

Применение продуктов химического модифицирования древесины

Продукты химического модифицирования древесины, описанные выше, обладают комплексом полезных свойств.

Продукты карбоксиметилирования, полученные непосредственно на основе растительного сырья, содержат в своем составе карбоксиметилированные целлюлозу, гемицеллюлозы, лигнин и могут найти применение для приготовления буровых растворов, наряду с карбоксиметилцеллюлозой [108]. Карбоксиметилированные производные на основе древесины обеспечивают одновременное снижение показателя фильтрации (в 2—3 раза), статического (в 2—10 раз) и динамического напряжения сдвига (в 2—10 раз) промывочных жидкостей, практически не оказывают влияния на их основные реологические свойства: пластическую и условную вязкость. Базовые реагенты КМЦ-600 и КМЦ-«Торос» снижают показатель фильтрации более эффективно, но при этом вызывают существенный рост всех или большей части реологических показателей (условная вязкость, пластическая вязкость, динамическое напряжение сдвига) и структурно-механических свойств промывочных жидкостей [109, 110].

Продукты модифицирования, обладающие термопластичными свойствами, используют в качестве связующих при изготовлении плитных материалов.

Бензилированная древесина выступает одновременно в роли связующего и гидрофобной добавки, способствующей понижению водопоглощения и водонабухания. Преимущество данного связующего заключается в более высокой прочности при более низких значениях водопоглощения и водонабухания по сравнению с используемой в промышленности фенолформальдегидной смолой. Аналогичные прочностные показатели и более высокую гидрофобность имеют композиции с минеральными наполнителями [72].

Плитные материалы на основе этерифицированной древесины и минеральных наполнителей также могут найти широкое применение в строительной индустрии как альтернатива обычно используемым материалам [111, 112].

* * *

Таким образом, создано новое направление в химии древесины, заключающееся в химической переработке основных компонентов растительного сырья в высокомолекулярные композиции без его предварительного разделения. Дальнейшее развитие этого направления может послужить основой для разработки экологически чистых ресурсосберегающих технологий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бычков Б.Н., Соловьев В.В., Чернова И.К., Филимонова Е.И. Вестн. Ярослав. гос. тех. ун-та, 1999, № 2, с. 38—43.
2. Network on Wood Modification. <http://www.woodmodification-network.org>.
3. Militz H., Beckers E.P.J., Homan W.J. Modification of solid wood: research and practical potential. IRG. WP 97-40098. 1997.
4. Rowell R.M. In: Wood Adhesives 1995. Eds. W.A. Christiansen, A.H. Conner, Proc. Symp., 29—30 June, 1995. Portland, Madison, WI: Forest Products Society, 1996, p. 56—60.
5. Kiguchi M. J. Jap. Wood Res. Soc. (Mokuzai Gakkaishi), 1990, v. 36, № 8, p. 651—658.
6. Kiguchi M. Ibid., 1990, v. 36, № 10, p. 867—875.
7. Заявка Японии № 6440560. Опубли. 10.02.89.
8. Patent 92/102,408, 05 Apr. 1994.
9. Kiguchi M. J. Japn. Wood Res. Soc., 1993, v. 39, № 1, p. 80.
10. Hon D.N.-S. Chemical modification of lignocellulosics. New York: Marcel Dekker, 1996.
11. Wood and Cellulosic Chemistry, Sec. Ed. Eds. D.N.-S. Hon, N. Shiraishi. New York: Marcel Dekker, 2000, 928 p.
12. Базарнова Н.Г., Худенко С.В., Галочкин А.И., Ольхов Ю.А. Известия ВУЗов. Химия и химическая технология, 1998, т. 41, вып. 6, с. 120—123.
13. Chow P., Bao Z., Youngquist J.A. e.a. Wood Fiber Sci., 1996, v. 28, № 2, p. 252—258.
14. Kishi H, Shiraishi N. J. Appl. Polym. Sci., 1986, v. 32, № 1, p. 3189—3209.
15. Kishi H, Shiraishi N. J. Jap. Wood Res. Soc. (Mokuzai Gakkaishi), 1986, v. 32, № 7, p. 520—526.
16. Tan X., Yu, Q. Chemistry and Industry of Forest Products, 1997, v. 17, № 3, p. 33—39.
17. Hon D.N.-S., Ou N.-H. J. Polym. Sci.: A-1, 1989, v. 27, № 7, p. 2457—2482.
18. Hon D., San Luis J.M. Ibid., 1989, v. 27, p. 4143—4160.
19. Rowell R.M., Ellis W.D. Am. Chem. Soc. Symp. Ser., 1981, v. 172, p. 263—284.
20. Williams F.C., Hale M.D. Holzforschung, 1999, Bd. 53, S. 230—236.
21. Engonga P.E., Schneider R., Gérardin P., Loubinoux B. Ibid., 1999, Bd. 53, S. 272—276.
22. Grigoriou A.H. Wood Sci. and Technol., 2003, v. 37, p. 79—89.
23. Rowell R.M., Ellis W.D. Research Paper FPL 451, USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, 1984.
24. Rowell R.M. Wood Sci., 1978, v. 10, № 4, p. 193—197.
25. Simonsen J., Jacobsen R., Rowell R. J. Appl. Polym. Sci., 1998, v. 68, p. 1567—1573.
26. Gindl W., Zargar-Yaghubi F., Wimmer R. Bioresource Technology, 2003, v. 87, p. 325—330.
27. Mahlberg R., Niemi H.E.-M., Denes F., Rowell R.M. Int. J. Adhesion & Adhesives, 1998, v. 18, p. 283—297.
28. Clemons C.M., Ibach R.E. ANTEC Annual Technical Conference, May 5—9, 2001, San Francisco, CA. Conf. Proc. 2002, v. II — Materials, p. 2219—2222.
29. Салин Б.Н., Чемерис М.М., Мусько Н.П., Галочкин А.И. Тез. докл. VI Всес. конф. по физике и химии целлюлозы., Минск, 1990, с. 228—229.
30. Чемерис М.М. Автореф...докт. хим. наук, Красноярск, 1999, 44 с.
31. Durso D.F. Svensk Papperstid., 1976, v. 79, № 2, p. 50—51.
32. Базарнова Н.Г. Дис...докт. хим. наук, Красноярск, 1999, 380 с.
33. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина. Химия, ультраструктура, реакции. М.: Лесная пром-сть, 1988, 512 с.
34. Галочкин А.И., Базарнова Н.Г., Маркин В.И. и др. Патент России № 2130947, 1999.
35. Базарнова Н.Г., Токарева И.В., Галочкин А.И., Маркин В.И. Патент России № 2131884, 1999.
36. Базарнова Н.Г., Токарева И.В., Галочкин А.И., Маркин В.И. Патент России № 2135517, 1999.
37. Honma S., Nakano T. J. Jap. Wood Res. Soc., 1991, v. 37, № 7, p. 625—630.
38. Honma S., Nakano T. J. Hokkaido For. Prod. Res. Inst., 1993, v. 7, № 3, p. 5—8.
39. Герман. Патент № 712666, 1941.
40. Патент Англии № 36121/37, 1939.
41. Патент США № 2294666, 1942.
42. Bach Tuyet L.T., Iiyama K., Nakano J. Proc. Int. Symp. Fiber Sci. Technol. Nakone, Japan, Aug. 20—24, 1985, p. 316.
43. Abd El-Thalouth I., El-Kashouti M.A., Hebeish A. Cellul. Chem. Technol., 1992, v. 26, № 3, p. 277—288.
44. Fahmy Y., Ibrahim A., El-Sahawy M. Res. and Ind., 1984, v. 39, № 1, p. 29—34.
45. Mahmud M. U. Acta Polymerica., 1987, v. 38, № 3, p. 172.
46. Патент США № 3985728, 1976.
47. Tan X., Yu, Q. Chemistry and Industry of Forest Products, 1997, v. 17, № 3, p. 33—39.
48. Маркин В.И. Дис...канд. хим. наук, Красноярск, 1999, 159 с.
49. Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Галочкин А.И. Химия растительного сырья, 1997, № 1, с. 26—28.
50. Вазарнова Н.Г., Маркин В.И., Галочкин А.И., Захарова В.В. Proc. of 10-th Int. Symp. of Wood and Pulp Chemistry, Yokohama, Japan, June 7—10, 1999, v. III, p.176—179.
51. Давыдов Е.В., Маркин В.И. Сб. статей по мат. конф. «Химико-лесной комплекс — проблемы и решения». Красноярск, 2001, т. 2, с. 34—37.
52. Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Давыдов Е.В. Сб. тез. докл. «Химия и химическая технология растительных веществ». Сыктывкар, 2000, с. 229.
53. Базарнова Н.Г., Катраков И.Б., Маркин В.И. и др. Тр. Межд. форума по проблемам науки, техники и образования. Вып.1. Под ред. В.П. Савиных, В.В. Вишневого. М., 1997, с. 53—55.
54. Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Галочкин А.И. Пластические массы, 1998, № 7, с. 31—34.
55. Маркин В.И., Карпова Е.В., Базарнова Н.Г. Сб. тр. межд. научно-практ. конф. «Интеграция фундаментальной науки и высшего лесотехнического образования по проблемам ускоренного воспроизводства, использования и модификации древесины». Воронеж, 13—16 июня, 2000. Т. 2. Воронеж.: Воронеж. гос. лесотех. акад., 2000, с. 186—190.
56. Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Галочкин А.И., Захарова В.В. Известия ВУЗов. Химия и химическая технология, 1998, вып. 5, с. 108—111.

57. Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Ядыкина Е.В. Сб. статей по мат. межд. научно-практ. конф. «Лесной комплекс — научное и кадровое обеспечение в XXI веке. Проблемы и решения». Красноярск, 19—20 октября, 2000, с. 305—306.
58. Маркин В.И., Ядыкина Е.В., Базарнова Н.Г. Сб. тр. Региональной научно-практ. конф. «Научные основы и методы комплексного использования растительных ресурсов лесных экосистем Сибири и Дальнего Востока», 21—22 марта, 2002. Красноярск, 2002, с. 3—6.
59. Базарнова Н.Г., Токарева И.В., Галочкин А.И., Маркин В.И. Патент России № 2135517, 1999.
60. Базарнова Н.Г., Маркин В.И., Галочкин А.И., Токарева И.В. Патент России № 2131884, 1999.
61. Маркин В.И., Галочкин А.И., Базарнова Н.Г., Крестьянникова Н.С. Химия в интересах устойчивого развития, 1997, № 5, с. 523—528.
62. Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Галочкин А.И., Горулев О.А. Тр. Межд. форума по проблемам науки, техники и образования. Вып. 1. Под ред. В.П. Савиных, В.В. Вишневого. М., 1997, с. 49—51.
63. Базарнова Н.Г., Маркин В.И., Галочкин А.И., Токарева И.В. Химия в интересах устойчивого развития, 1998, № 6, с. 223.
64. Заявка Японии 61-61034, опубл. 17.03.88.
65. Honma S.O., Kouichi X.M. FRI Bull., 1992, v. 176, p. 140.
66. Yoshika M., Uehori Y., Toysaki H. e.a. Ibid., 1992, v. 176, p. 155.
67. Патент США № 5.548.069, 1996.
68. Cai H., Yu Q. Chemistry and Industry of Forest Products, v. 18. № 1, p. 23—29.
69. Катраков И.Б. Автореф. дисс....канд. хим. наук, Красноярск, 1999, 22 с.
70. Лыкасов А.В., Катраков И.Б., Базарнова Н.Г., Галочкин А.И. Известия ВУЗов. Химия и химическая технология, 1997, т. 40, вып. 6, с. 92—95.
71. Катраков И.Б., Базарнова Н.Г., Тарасова Н.И. Мат. Межд. научно-практ. конф. «Интеграция фундаментальной науки и высшего лесотехнического образования по проблемам ускоренного воспроизводства, использования и модификации древесины», Воронеж, 13—16 июня, 2000. Т. 2. Воронеж: Воронеж. гос. лесотехн. акад., 2000, с. 162—166.
72. Лыкасов А.В., Катраков И.Б., Базарнова Н.Г., Галочкин А.И. Известия ВУЗов. Химия и химическая технология, 1997, т. 40, вып. 6, с. 96—99.
73. Базарнова Н.Г., Катраков И.Б., Галочкин А.И., Ефанов М.В. Тр. Межд. форума по проблемам науки, техники и образования. Вып. 1. Под ред. В.П. Савиных, В.В. Вишневого. М., 1997, с. 46—49.
74. Роговин З.А. Химия целлюлозы. М.: Химия, 1972, 518 с.
75. Браунс Ф.Э., Браунс Д.А. Химия лигнина. М.: Лесная промышленность, 1964, 864 с.
76. Коринова В.Ю., Базарнова Н.Г. Заявка на патент № 2003102877 (в печати).
78. Патент № 241/20 (№ 002931) от 5.02.2003.
77. Коринова В.Ю., Базарнова Н.Г. Метилирование древесины осины диметилсульфатом (в печати).
79. Патент Великобритании № 579255, 1946.
80. Mullen J.W., Pascu E.J. J. Am. Chem. Soc., 1941, v. 63, № 5, p. 1487—1494.
81. Rowell R.M. Forest Products Abstracts, 1983, v. 6, № 12, p. 363—382.
82. Базарнова Н.Г., Галочкин А.И., Гаврина О.П., Акимова Н.М. Патент России № 2143436, 1999.
83. Эриньи П.П. Химия древесины, 1977, № 1, с. 8—25.
84. Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Дестерева В.В. Сб. статей по мат. межд. научно-практ. конф. «Лесной комплекс — научное и кадровое обеспечение в XXI веке. Проблемы и решения». Красноярск 19—20 октября, 2000, с. 302—304.
85. Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Скворцов Е.В. Химия растительного сырья, 2000, № 4, с. 39—47.
86. Базарнова Н.Г., Катраков И.Б., Керницкий В.С., Ольхов Ю.А. Пластические массы, 1998, № 8, с. 35—37.
87. Катраков И.Б., Лыкасов А.В., Тарасова Н.И. и др. Известия ВУЗов. Химия и химическая технология, 1997, т. 40, вып. 5, с. 117—123.
88. Катраков И.Б., Базарнова Н.Г., Карпова Е.В. Тез. докл. Всерос. конф. «Химия и технология растительных веществ», 25—30 сентября, 2000 г. Сыктывкар, 2000, с. 202.
89. Базарнова Н.Г., Ефанов М.В., Бразникова М.Ю. Химия растительного сырья, 1999, № 1, с. 99—106.
90. Markin V.I., Mikushina I.V., Bazarnova N.G. e.a. 11th ISWPC Int. Symp. on Wood and Pulping Chemistry, Nice, France, June 11—14, 2001. Volume II: Poster Presentations, p. 99—101.
91. Першина Л.А., Базарнова Н.Г., Ефанов М.В. Химия растительного сырья, 1999, № 1, с. 107—111.
92. Базарнова Н.Г., Ефанов М.В., Першина Л.А. Там же, 1999, № 1, с. 113—117.
93. Карпова Е.В. Дис....канд. хим. наук, Красноярск, 2002, 140 с.
94. Методы исследования древесины и ее производных: Учебное пособие. Под ред. Н.Г. Базарновой. Барнаул: Изд-во Алт. гос. ун-та, 2002, 160 с.
95. Катраков И.Б., Базарнова Н.Г., Карпова Е.В. Сб. тр. Всерос. конф. «Химия и технология растительных веществ», Сыктывкар, 25—30 сентября, 2000, с. 202.
96. Карпова Е.В., Базарнова Н.Г., Маматюк В.И., Катраков И.Б. Тр. II Межд. научно-практ. конф. «Экспериментальные методы в физике структурно-неоднородных конденсированных сред», Барнаул 3—4 октября, 2001, с. 102—107.
97. Карпова Е.В., Базарнова Н.Г., Маркин В.И. и др. Сб. тез. Докл. научно-практ. конф. «Лесной комплекс — научное и кадровое обеспечение в XXI веке. Проблемы и решения», Красноярск, 17—21 октября, 2000, с. 299—302.
98. Карпова Е.В., Базарнова Н.Г., Маматюк В.И. Химия растительного сырья, 2002, № 2, с. 33—38.
99. Карпова Е.В., Базарнова Н.Г., Маматюк В.И. Мат. Всерос. семинара «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья», Барнаул, 28—29 марта, 2002, с. 60—63.
100. Карпова Е.В., Базарнова Н.Г., Маматюк В.И. Мат. II Всерос. конф. «Химия и технология растительных веществ», Казань, 24—27 июня, 2002, с. 152.
101. Ol'khov Yu., Filonenko Yu., Chernikov S.S. e.a. Preprint. Chernogolovka Moskov region, 1995, 8 p.
102. Ольхов Ю.А., Черников С.С., Михайлов А.И. Химия растительного сырья, 2001, № 2, с. 83—96.
103. Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Ольхов Ю.А., Скворцов Е.В. Мат. Всерос. семинара «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья», Барнаул, 2002, с. 19—23.
104. Базарнова Н.Г., Ольхов Ю.А., Маркин В.И., Катраков И.Б. Мат. II Всерос. конф. «Химия и технология растительных веществ», Казань, 24—27 июня, 2002, с. 158—159.
105. Коринова В.Ю., Базарнова Н.Г., Ольхов Ю.А. Химия растительного сырья, 2003, № 4, с. 17—24.
106. Микушина И.В., Маркин В.И., Ольхов Ю.А., Базарнова Н.Г. Сб. тр. II Межд. научно-техн. конф. «Экспериментальные методы в физике структурно-неоднородных конденсированных сред», Барнаул, 3—4 октября, 2001. Барнаул, 2001, с. 144—153.
107. Базарнова Н.Г., Катраков И.Б., Керницкий В.С., Ольхов Ю.А. Пластические массы, 1998, № 8, с. 35—37.
108. Базарнова Н.Г., Галочкин А.И., Маркин В.И. и др. Патент России № 2127294, 1999
109. Базарнова Н.Г., Галочкин А.И., Маркин В.И. Вестн. Алтайского гос. технич. ун-та им. И.И. Ползунова, 1999, № 2, с. 94—95.
110. Базарнова Н.Г., Чубик П.С., Хмельницкий А.Г. и др. Ж. прикл. химии, 2001, т. 74, с. 660—666.
111. Базарнова Н.Г., Галочкин А.И., Глебов П.Ю. Химия растительного сырья, 1997, № 2, с. 15—22.
112. Базарнова Н.Г., Галочкин А.И., Крестьянников В.С. Там же, 1997, № 1, с. 17—21.