

МОДИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСНЫХ КОМПОЗИТОВ ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ ОЛИГОМЕРАМИ

И.В. Довгань, С.В. Семенова, И.Н. Аксёнова

Одесская государственная академия строительства и архитектуры

Разработка способов модификации древесины и отдельных компонентов с применением синтетических полимеров вызывает интерес не только теоретический, но и с точки зрения возможности практического использования получаемых продуктов. Несмотря на большое количество работ в этой области, взаимодействие компонентов древесины, в том числе и лигнина, с полимерами мало изучено.

Нами изучалось поведение лигнина в процессе химической модификации фторсодержащими мономерами древесины березы (в виде опилок) при производстве древесных пластиков. Опилки обрабатывали смесью стирола и фторолигомера при различных соотношениях их (модуль 1:1) с последующей выдержкой в закрытом реакторе при температуре 80° в течение 6 часов. Полученная пресс-композиция использовалась для получения древесных пластиков. Как показали наши исследования, при проведении радикальной полимеризации смеси стирола и фторолигомера, при избытке стирола в присутствии древесины имеют место:

1) образование гомополимера стирола; 2) образование сополимера стирола с малеиновым ангидридом; 3) взаимодействие сополимера с компонентами древесины. При обработке пресс-композиций, оставшихся после очистки от химически не связанных с компонентами древесины полистирола и сополимера, концентрированной серной кислотой в условиях, обеспечивающих полный гидролиз полисахаридной части, не весь сополимер экстрагируется из продукта гидролиза (табл.1), что свидетельствует о наличии связи сополимера с ароматической частью древесины. Для разрушения этой связи оставшийся препарат пресс-композиции подвергали обработке 10%-ной надуксусной кислотой. Было показано наличие связанного с лигнином сополимера в количестве 3-21% в зависимости от содержания фторолигомера в исходной смеси компонентов. При такой обработке лигнин Класона в контрольном образце полностью растворился. Предварительными опытами было установлено, что сополимер стирола со фторолигомером устойчив к действию серной и надуксусной кислот.

Количество веществ, экстрагируемых из пресс-композиций, %

| Соотношение мономеров в исходной схеме, % | | Привес, % | Конверсия, % | Полимер, экстрагируемый | | | |
|---|--------------|-----------|--------------|-------------------------|------------------------------------|---|---|
| стирол | фторолигомер | | | бензолом | ацетоном после экстракции бензолом | ацетоном после гидролиза 72%-ной H ₂ SO ₄ | ацетоном после обработки 10%-ной надуксусной кислотой |
| 100 | - | 37,0 | 50 | 37,0 | - | - | - |
| 95 | 5 | 35,7 | 55 | 29,4 | Следы | 5,7 | Следы |
| 90 | 10 | 35,5 | 55 | 26,8 | 1,3 | 4,0 | 3,1 |
| 75 | 25 | 39,5 | 65 | 11,2 | 11,8 | 8,3 | 7,3 |
| 50 | 50 | 40,3 | 67 | Следы | 15,1 | 3,9 | 21,0 |

При выделении лигнина из пресс-композиций количество веществ, определяемых как лигнин, превышает его содержание в исходных березовых опилках и зависит от количества фторолигомера, добавляемого в исходную смесь мономеров (рис.1). Параллельно было показано, что при используемой методике выделения лигнина (по Класону в модификации Комарова) сополимер не определяется как лигнин древесины и увеличение содержания лигнина свидетельствует о химическом взаимодействии лигнина с сополимером и образовании соединений, определяемых как лигнин. После обработки этих соединений 5%-ным NaOH закономерность остается прежней, хотя сам сополимер растворяется в разбавленных щелочных растворах.

Появление в ИК-спектрах лигнинов, выделенных из пресс-композиций, полос поглощения, характеризующих стирольную группу (3038 см^{-1} , соотносимая с валентными колебаниями -СН- групп ароматического кольца, и $750-790 \text{ см}^{-1}$, которую считают весьма специфической для фенильной группы), а также полос, характерных для поглощения группировки фторолигомера в цепи полистирола, подтверждает, что взаимодействие нативного лигнина с сополимером имеет место.

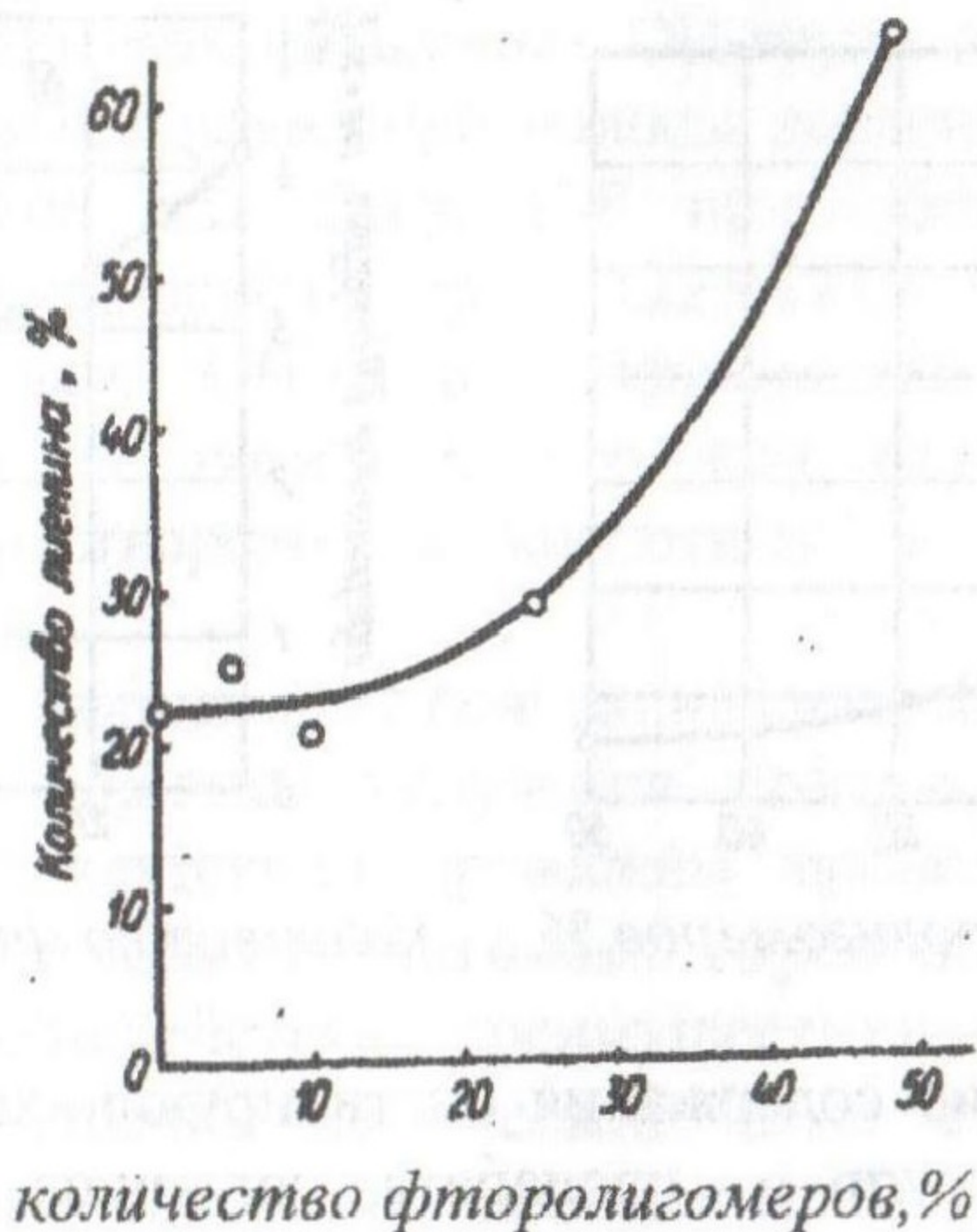


Рис. 1. Содержание лигнина Класона в пресс-композициях.

Взаимодействие лигнина с сополимером происходит по гидроксильным группам (рис.2). Характерно, что интенсивность снижения содержания гидроксильных групп зависит от количества вводимого в композицию фторолигомера, дающего активные группы для реакции этерификации. Установлено, что в процессе приготовления пресс-композиций наблюдается уменьшение содержания карбоксильных групп сополимера, определяемых методом титрования. Это позволило предположить, что взаимодействие лигнина с сополимером в процессе приготовления пресс-композиции происходит с образованием сложноэфирных связей вследствие реакции ангидридных групп сополимера с гидроксильными группами лигнина. Подтверждается это предположение при сравнении ИК-спектров исходного и модифицированных лигнинов. В ИК-спектрах лигнинов, выделенных из пресс-композиций, уменьшается интенсивность полосы валентных колебаний гидроксильных групп в области $3400-3600 \text{ см}^{-1}$; причем с увеличением количества вводимого ангидрида снижение интенсивности становится заметнее. Полоса 1220 см^{-1} , соотносимая с колебания фенольных гидроксидов, исчезает, и вместо нее появляется полоса 1207 см^{-1} , обусловленная наличием C-O-группы у сложных эфиров. Наблюдается и одновременное увеличение (сначала почти незаметное, а затем существенное) карбонильной полосы поглощения сложных эфиров при $1717-1730 \text{ см}^{-1}$.

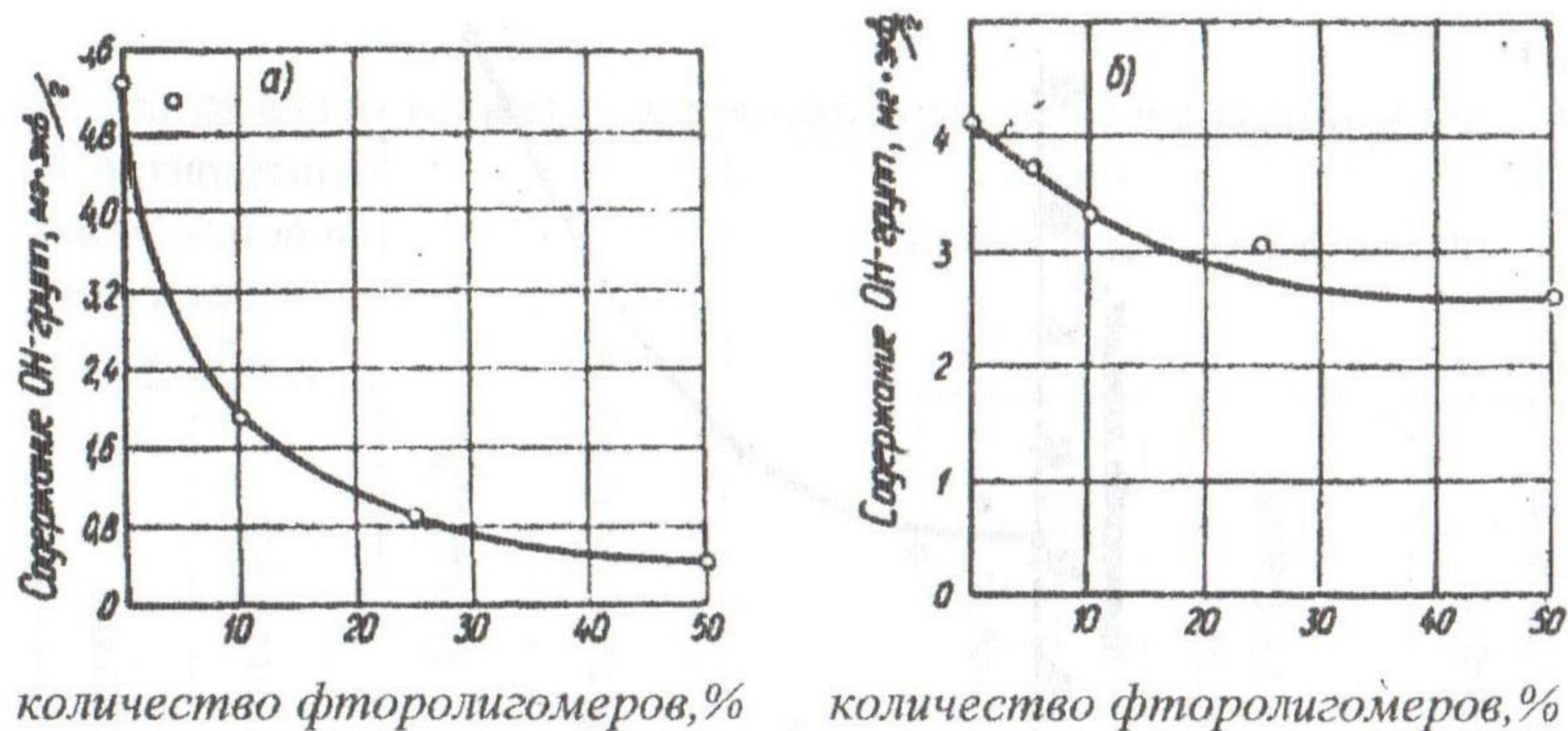
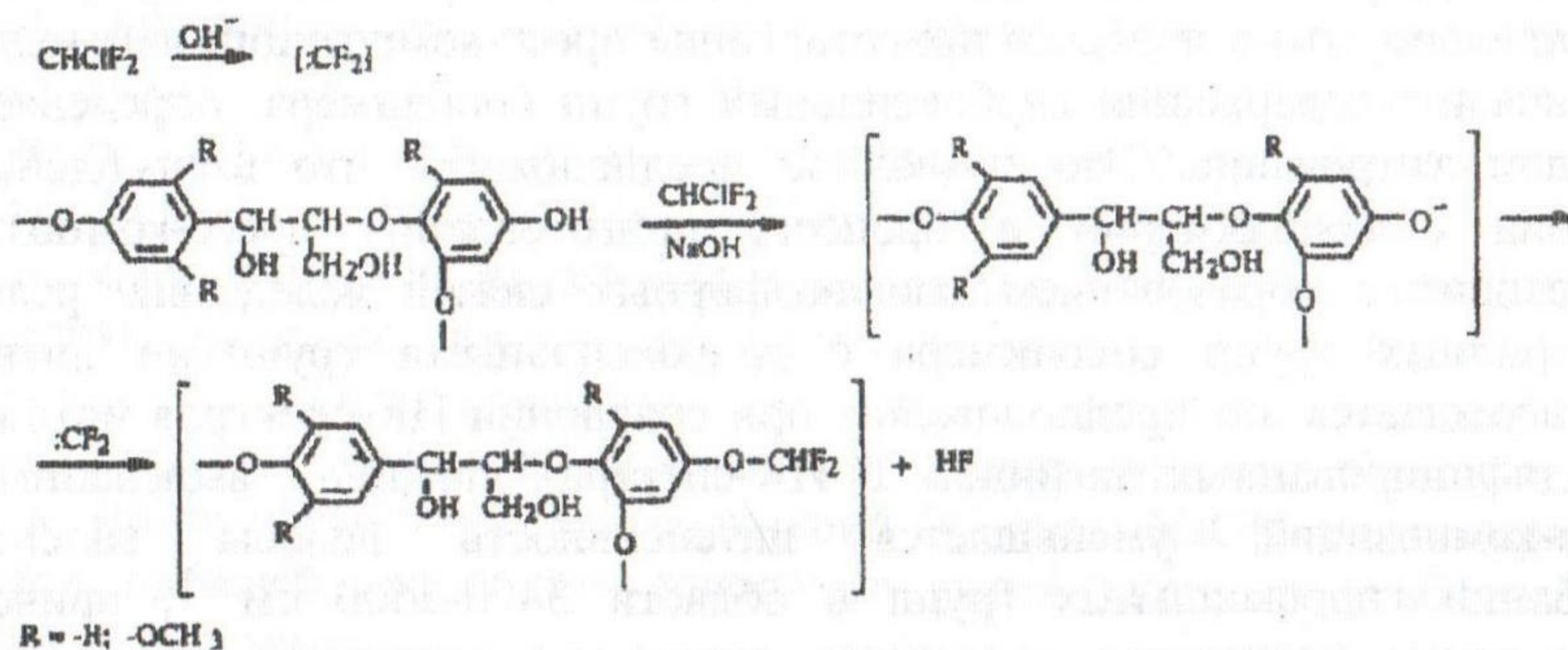


Рис. 2. Изменение содержания ацетилирующихся (а) и фенольных (б) гидроксильных групп в препаратах лигнинов, выделенных из пресс-композиций.

Модификацию олигомера лигнина проводили хлордифторметаном, который способен в мягких условиях давать дифторметоксипроизводные через стадию образования дифторкарбена по следующей схеме:



Диоксидные растворы олигомеров лигнина обрабатывали хлордифторметаном в присутствии 30%-ного раствора NaOH при 20°C в течение 6 часов. Затем препараты олигомеров высаживали в воду, центрифугировали, промывали водой до нейтральной реакции и сушили над P₂O₅. Получены порошкообразные продукты кремового цвета с выходом 82%.

Выделенные соединения были охарактеризованы по элементному анализу и методом ИК-спектроскопии [6]. Сопоставление данных функционального анализа исходных олигомеров и их фторпроизводных показало, что в

реакцию вступают 82% всех фенольных ОН-групп олигомеров лигнина. В ИК-спектрах наблюдается появление полосы поглощения в области 1120-1100 см^{-1} , характерной для связи С-Ф при одновременном снижении интенсивности поглощения при 1225-1215 см^{-1} , обусловленной колебаниями фенольных ОН-групп. Исследования физико-химических свойств фторолигомеров показали, что они отличаются повышенной гидрофобностью, нерастворимы в кислотных и щелочных растворах, диоксане.

Анализ полученных данных дает основание считать, что при радикальной сополимеризации (в процессе получения пресс-композиций) стирола с фторолигомером в присутствии древесины происходит взаимодействие образующегося сополимера с лигнином древесины. Фторсодержащие группы олигомера взаимодействуют преимущественно со стиролом.

В результате образования химической связи сополимера стирола с фторолигомером и компонентами древесины, из разработанной пресс-композиции получены пластики повышенной гидрофобности. Прочные химические связи обеспечивают также стабильность и долговечность изделий при действии воды, кислотных и щелочных растворов, нагреве и других факторов.

Литература

1. Сёренсон Дж.Х., Кемпбел Т. Препаративные методы химии полимеров. М., 1963.
2. Эльберт А.А. Водостойкость древесностружечных плит. М., 1970.
3. Соколова А.А. – В кн.: Стружечные плиты и связующие материалы. М., 1961, 195.
4. Солечник Н.Я. Производство древесноволокнистых плит. М., 1963.
5. Шварцман Г.М. Физико-механические свойства стружечных плит. М., 1962.
6. I.V. Dovgan, I.N. Aksyonova. Difluoromethylation of lignins. – V International Symposium on Chemistry of Natural Compounds.- Tashkent, Uzbekistan, 2003.- p.56-59/