

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ МОДИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЛИГНИНА

Химическая модификация древесины имеет целью улучшение ее физико-механических характеристик. Общепринятые методы модифицирования заключаются в пропитке древесины тем или иным мономером, который затем либо при радиационном воздействии, либо при повышении температуры подвергается полимеризации или поликонденсации. В результате коренным образом изменяются физические и механические свойства древесины. Однако этот путь должен рассматриваться лишь как первый шаг, позволяющий убедительно показать практическую ценность метода.

Коренным недостатком процесса модифицирования по изложенной выше методике является, с одной стороны, его неуправляемость, а с другой — неизбежно большой расход материалов, стоимость которых далеко превышает стоимость древесины.

Нам представляется, что наряду с традиционными путями модифицирования древесины необходимы поиски путей целенаправленного модифицирования, имеющего в виду не модификацию совокупности всех свойств древесины, а лишь некоторых заранее заданных. На этом пути наибольших результатов можно ожидать при использовании методов прививки и повышения реакционной способности компонентов древесины.

Одним из наиболее существенных недостатков древесины является анизотропия ее механических свойств. Так, например, хорошо известно, что удельное сопротивление разрыву поперек волокон в 25—30 раз меньше, чем вдоль волокон.

При выборе общего направления исследований, предполагающих коренное изменение этого свойства, необходимо учитывать два основных обстоятельства, определяющих весь комплекс физико-механических свойств древесных тканей: морфологическую структуру и химический состав.

Попытаемся рассмотреть причины, определяющие высокую степень анизотропии механических свойств древесины, и наметим общие пути направленного изменения этого свойства.

Как известно, древесная ткань представляет собой совокупность клеток, скрепленных друг с другом межклеточным веществом. Причем основная масса вещества ткани приходится на долю клеток и, вероятно, менее $1/3$ — на долю межклеточного вещества. Клетки древесины, как правило, имеют высокую степень асимметрии, обладая длиной, превосходящей их ширину в десятки раз. Клетки располагаются одна относительно другой более или менее параллельными рядами. Межклеточное вещество как бы склеивает последние, т. е. выполняет функцию связующего, превращающего отдельные структурные элементы в единую систему ткани.

Такая структура ткани определяет высокую механическую прочность при растяжении вдоль большой оси клеток (вдоль волокон) и очень низкую поперек последних. Действительно, при растяжении вдоль волокон клетки должны скользить одна относительно другой, преодолевая огромные адгезионные силы. При растяжении перпендикулярно к волокнам требуется произвести отрыв клеток друг от друга, разрушив срединную пластинку. В последнем случае необходимое усилие должно быть, естественно, значительно меньше.

Микроскопическое исследование анатомии разрушения древесины не всегда подтверждает картину, подобную описанной выше. Это объясняется тем, что нами для упрощения рассмотрена идеализированная структура механической древесной ткани, в то время как реальная ткань содержит морфологические элементы, дополнительно ослабляющие прочность древесины (например, сердцевинные лучи). Разрыв ткани происходит в ее наиболее слабом месте, и поверхностное микроскопическое исследование обнаруживает только этот конечный результат, не фиксируя более тонкие изменения в структуре ткани.

Изложенная выше картина морфологических предпосылок анизотропии механических свойств древесины говорит о том, что для устранения этого коренного дефекта необходимо, в первую очередь, модифицировать свойства срединной пластинки, с тем чтобы повысить ее сопротивление растягивающему усилию, направленному по нормали к волокнам древесной ткани. Срединная пластинка обладает аморфной структурой, причем ее основным компонентом является лигнин, содержание которого достигает 75%. Таким образом, модификация механических свойств срединной пластинки должна предполагать в первую очередь модификацию свойств лигнина.

Представление о лигнине как компоненте растительной ткани возникло более ста лет тому назад. Лигнин является одним из наиболее распространенных органических веществ биосферы. Тем не менее в ряду важнейших природных соеди-

нений он изучен в наименьшей степени. Такое положение обусловлено исключительной сложностью проблемы. Только на основе новейшей экспериментальной техники органической и биологической химии в последние 10—15 лет в химии лигнина намечались серьезные сдвиги.

В настоящее время уже бесспорно, что лигнин должен быть отнесен к природным полимерам, однако полимерам необычного строения. В отличие от белков и полисахаридов, обладающих регулярной структурой, полимолекула лигнина построена иррегулярно. Более того, полагают, что лигнин нельзя рассматривать как индивидуальное вещество, что в растительной ткани имеется группа лигниновых веществ, или, как их назвал Фрейденберг, полилигнолов.

Важнейшим результатом многолетних исследований лигнина было формирование представления о фенилпропановой структурной единице как об основном структурном элементе его полимолекулы. Это представление возникло на основе огромного фактического материала и в настоящее время стало краеугольным камнем всей химии лигнина.

Твердо установлено, что фенилпропановая структурная единица не единообразна, что имеется ряд C_6 — C_3 единиц, отличающихся как строением ароматического ядра, так и боковой алифатической цепочки. Если бесспорно, что ароматические ядра отличаются только содержанием метоксильных групп, то строение алифатической пропановой цепочки все еще преобладает существенных уточнений.

Работами Шорыгиной, Фрейденберга и шведских химиков найдены основные типы связей между фенилпропановыми звеньями. В настоящее время идет процесс конструирования макромолекулы полилигнолов. Но трудности на этом пути еще огромны, и до окончательного установления структуры полилигнолов далеко.

Тем не менее современные данные о строении и реакционной способности лигнина позволяют прогнозировать пути его химического модифицирования как прививкой тех или иных синтетических цепей, так и использованием высокой склонности лигнина к реакциям самоконденсации.

Действительно, лигнин весьма богат функциональными группами, причем некоторые из них обладают чрезвычайной лабильностью. Например, *n*-окси-бензиловый спиртовой гидроксил, альдегидные и кетонные группы, некоторые циклические структуры. Содержание этих групп в лигнине относительно велико — одна на 2—10 структурных единиц лигнина. Кроме того, важно, что при реакциях в твердой фазе аморфная надмолекулярная структура лигнина не препятствует проникновению реагентов к активным функциональным

группам. Все это позволяет надеяться на успех в избранном пути.

Исследованиями, выполненными на кафедре органической химии, было найдено, что изолированный по Бьеркману лигнин в присутствии кислых катализаторов при температуре около 100°C претерпевает самоконденсацию, образуя полимер пространственной структуры, не растворимый даже в таких «сверхрастворителях», как диметилформамид и диметилсульфоксид. При более высоких температурах лигнин приобретает очень прочную монолитную структуру. При этом интересно отметить, что образовавшийся материал обладает гидрофобными свойствами.

Проведение аналогичных экспериментов с древесиной показало, что из древесины может быть получен пластик, но при более высокой температуре.

По-видимому, появление у лингина при повышенных температурах пластических свойств и способность его к самоконденсации играют важную роль в процессах получения древесных пластиков, не содержащих связующих. Кафедрой продолжают дальнейшие исследования в этом направлении.

Развитием идеи об использовании активных групп лигнина как центров химического модифицирования его свойств явилась попытка прививки к лигнину фенолов и фенолоспиртов.

Это направление казалось перспективным. С одной стороны, потому, что сам лигнин можно рассматривать как фенолоспирт, а реакцию его самоконденсации — как процесс перехода резолы в резит, а с другой стороны, потому, что модификация древесины фенолоспиртами позволяет получать новые материалы с весьма ценными физическими и механическими характеристиками.

Нами были предприняты подробные кинетические исследования реакции взаимодействия с фенолом как изолированного лигнина, так и лигнина в древесине.

Реакция образования феноллигнина была открыта еще в начале века и положила начало огромному количеству работ по получению феноллигнинов и феноллигниновых смол как на основе изолированных лигнинов, так и путем фенольной делигнификации древесины. При этом было хорошо известно, что делигнификация древесины фенолом успешно протекает в присутствии следов кислоты уже при температурах $70\text{--}80^{\circ}\text{C}$.

Так как в наших исследованиях имелось в виду ввести в лигнин минимальное количество фенола, необходимого только для сшивки лигниновых полимолекул, то древесина обрабатывалась разбавленными водными растворами фенола.

Оказалось, что в этих условиях реакция идет крайне медленно. Константа скорости реакции при 80°C равна $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ час}^{-1}$, а при 90°C — $0,62 \cdot 10^{-3} \text{ час}^{-1}$. Для того чтобы ввести в полимолекулу лигнина одну молекулу фенола, на 10 фенолпропановых структурных единиц при 80°C потребовалось 384 часа, а при 90°C — 48 часов.

Этот неожиданный результат заставил взглянуть на реакционную способность лигнина другими глазами и поставил на повестку дня новую проблему — кинетическую характеристику реакционной способности лигнина.

В мировой литературе по этому вопросу имеется лишь несколько работ, и в свете полученных результатов кинетические исследования для понимания реакционной способности лигнина приобретают первостепенное значение.

Делигнификация древесины фенолом в очень мягких условиях свидетельствует об исключительной реакционной способности активных функциональных групп лигнина и о легкости расщепления химических связей лигнина с другими компонентами древесины. Однако этот процесс осуществляется в расплавленном феноле, т. е. при огромном избытке последнего, когда молекулы фенола буквально обволакивают полимолекулы лигнина.

В этих условиях протекание реакции определяется исключительно термодинамическими факторами, а кинетические факторы отступают на задний план.

При взаимодействии древесины с фенолами в разбавленных растворах первостепенную роль приобретает кинетика реакции, определяемая для лигнина сложной пространственной конфигурацией его полимолекулы. Пространственные препятствия резко уменьшают вероятность столкновения молекул фенола с активными группами лигнина и вместе с тем резко снижают скорость реакции.

Таким образом, на пути химической модификации древесины путем прививки к лигнину синтетических полимеров возникли дополнительные трудности. Однако трудности вполне преодолимые, и кафедрой с этой целью ведутся необходимые исследования.