

Компонентный состав модифицированного растительного сырья

И.В. Степина¹, М. Содомон¹, Г.Н. Кононов², В.А. Петухов²

¹Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет

²Мытищинский филиал Московского государственного технического университета имени Н. Э. Баумана (национальный исследовательский университет)

Аннотация: В последние десятилетия осознание экологического, социального и экономического кризиса, как на национальном, так и на международном уровне, побудило исследователей к разработке новых, недорогих композитов, которые являются более экологичными и безопасными для человека, с использованием растительных материалов в качестве армирующих элементов. По сравнению с обычными синтетическими армирующими материалами, лигноцеллюлозные волокна имеют много преимуществ. Помимо того, что растительные волокна являются возобновляемыми, недорогими, широкодоступными и безвредными для здоровья, они обладают относительно высокими удельными механическими свойствами в сочетании с низкой плотностью. Однако существует проблема с биостойкостью растительного сырья, используемого при производстве композитных материалов, и для ее решения было решено предварительно модифицировать растительное сырье с помощью модификатора моноэтаноламин($N \rightarrow V$) - тригидроксидбората. Для того, чтобы выяснить влияние модификатора на растительное сырье, был определен химический состав растительного сырья до и после модификации. Определение содержания целлюлозы проводилось азотно-спиртовым методом по Кюршнеру и Хофферу; количество гемицеллюлоз анализировалось путем обработки 2% соляной кислотой с последующим осаждением фурфурала, полученного бромистоброматным методом; содержание лигнина определялось методом Класона с использованием 72% серной кислоты; и, наконец, определялось содержание экстрактивных веществ, растворимых в органических растворителях. Следует отметить, что по сравнению с компонентным составом необработанного растительного сырья, происходит изменение, и это изменение заметно по количеству лигнина после модификации сырья и после экстракции, что дает снижение почти в 2,75 раза. Это связано с образованием слабых эфиров под действием модификатора и, что самое поразительное, сильным увеличением количества гемицеллюлозы, способствующим деполимеризации макромолекул целлюлозы под действием используемого щелочного модификатора. Все это позволяет утверждать, что модификация измельченных стеблей борщевика Сосновского моноэтаноламино($N \rightarrow V$)-тригидроксидборатом изменяет состав компонентов лигноуглеводного комплекса субстрата в направлении снижения степени полимеризации и образования сложных эфиров.

Ключевые слова: компонентный состав, целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин, экстрактивные вещества, растительное сырьё, лигно-углеводный комплекс.

Введение

Растительное сырье достаточно широко используется для производства строительных материалов. Так, в работе [1] предложены рациональные способы утилизации рисовой соломы и способы улучшения качества

керамического кирпича за счет использования рисовой соломы как выгорающей добавки и образующегося в процессе ее сгорания аморфного кремнезема. В работе [2] рассматриваются особенности получения бесцементного арболита на основе местного растительного сырья. В статье [3] приведены основные характеристики отходов и растительного сырья и показаны направления рационального использования в современном малоэтажном строительстве. Особый интерес растительное сырье представляет для получения теплоизоляционных композитов [4, 5]. В публикациях [6, 7] анализируется отечественный и зарубежный опыт в этом направлении. Авторами работы [8] проведены исследования по получению композиционного материала - торфодревесного теплоизоляционного материала на основе отходов лесопиления и низинного торфа Энхалукского месторождения Республики Бурятия. Исследованы различные способы активации торфа: с помощью тонкого механического измельчения - механохимической активации, химической активации - за счет введения химической добавки в виде безводного силиката натрия. Выявлен наиболее оптимальный способ активации торфяного вяжущего.

Органическая природа растительного сырья делает уязвимым для микроорганизмов материалы на его основе. Решением данной проблемы может стать химическая модификация природного сырья, за счет которой обеспечивается не только устойчивость к биокоррозии конечного продукта, но и улучшение адгезии между компонентами композита. Например, в работе [9] рассмотрены вопросы модифицирования поверхности пористых растительных заполнителей для обеспечения надежной совместной работы в бетоне компонентов с резко различными упруго-пластичными свойствами. Произведен выбор полимерных и смешанных добавок, способствующих улучшению показателей физико-механических свойств легких бетонов.

Вопросам физико-химического модифицирования растительного сырья с целью дальнейшего использования в составе композитных материалов посвящено множество работ. Так, авторы статьи [10] установили, что при карбоксиметилировании растительного сырья и обработке его формальдегидом активируется реакционная способность компонентов растительного сырья, что обеспечивает повышение эффективности его использования. Перечисленные методы химической обработки позволяют интенсифицировать процесс получения лигно-углеводной композиции, управлять составом и, соответственно, свойствами целевого продукта и увеличивать его выход. Получаемые продукты пригодны к использованию в качестве сорбентов солей тяжелых металлов, добавок к промывочным жидкостям при бурении нефтяных и газовых скважин, в строительной индустрии и др.

В работе [11] рассмотрены основные области применения микроволнового излучения в химии и технологии растительного сырья. Показана эффективность микроволнового излучения в данных процессах. Отмечено, что микроволновое излучение в целом значительно ускоряет проводимый процесс и значительно снижает затраты электроэнергии. Приведены примеры реализации описанных процессов в промышленности. В работе [12] установлено, что получаемые плитные материалы на основе растительного сырья (солома злаковых, шелуха овса, лузга подсолнечника, зелень хвойных и т.д.), модифицированного методом взрывного гидролиза (подвергнутых воздействию насыщенного водяного пара при давлении 1,01 – 2,03 МПа в течение 10 мин) по основным характеристикам (прочностные свойства, водопоглощение и разбухание) не уступают традиционно изготовленным плитам ДСП и ДВП. Деструкция приводит к частичному растворению в воде углеводов, урсонных кислот и части лигнина. Горячее прессование модифицированных продуктов

свидетельствует о взаимодействии углеводов с фенилпропановыми звеньями лигнина.

Материалы и методы

В своей работе мы использовали местное растительное сырье – стебли борщевика Сосновского (БС), которые очищали от посторонних примесей, измельчали до размера частиц 1 мм, высушивали до постоянной массы на воздухе и модифицировали составом на основе моноэтаноламин($N \rightarrow B$) - тригидроксидбората (использовался 30%-ный водный раствор, $pH=9$). Модификация осуществлялась при комнатной температуре методом погружения при постоянном помешивании в течение трех часов. Затем сырье отфильтровывалось, экстрагировалось и высушивалось на воздухе до постоянной массы. Проведенные ранее исследования [13, 14] показали, что модифицированные таким образом образцы приобретают устойчивость к развитию плесневых грибов. Растительное сырье становится биостойким и может быть использовано для создания плитных композитных материалов на его основе.

Компонентный состав растительного сырья до и после модифицирования определяли следующим образом. Содержание целлюлозы устанавливали азотно-спиртовым методом по Кюршнеру и Хофферу; содержание лигнина определяли методом Класона с использованием 72%-ной серной кислоты; количество гемицеллюлоз анализировали путем обработки 2%-ной соляной кислотой с последующим осаждением полученного фурфурола бромид-броматным методом. Кроме того, определяли содержание экстрактивных веществ, растворимых в органических растворителях.

Результаты и обсуждения

Результаты анализа компонентного состава растительного сырья до и после модифицирования представлены в таблице №1.

Таблица №1

Компонентный состав борщевика Сосновского (БС) и БС
модифицированного (БСм), в % по массе

Источник сырья	Целлюлоза, %	Лигнин, %	Гемицеллюлоза, %	Экстрактивные вещества, %
БС	60,19	24,00 (24,00*)	6,80	7,27
БСм	61,27	22,00 (8,00*)	7,80 (63,60**)	8,00

* содержание лигнина после экстракции органическими растворителями;

** завышенные значения объясняются далее в тексте

Сравнительный анализ растительного сырья до и после модифицирования показывает существенные различия в компонентном составе (табл. 1). Особенно это касается содержания лигнина и гемицеллюлозы. Здесь необходимо сделать некоторые пояснения. Лигнин определяли до экстракции органическими растворителями и после экстракции. В результате эксперимента установлено, что после экстракции содержание лигнина в модифицированных образцах резко снижается (табл. 1). Это можно объяснить тем, что щелочной модификатор вызывает деструкцию макромолекул лигнина, которые при определении до экстракции образуют смолоподобные мелкодисперсные нефилтрующие продукты, определяемые как лигнин Класона, в количестве 22,00% по массе. После экстракции модифицированных образцов большая часть деструктированных фрагментов лигнина удаляется из состава подложки и мы обнаруживаем только 8,00% лигнина по массе, что вполне согласуется с данными ИК-спектromетрии, представленными в опубликованных ранее работах [13, 14], на которых мы не обнаруживаем ароматические гидроксилы. Учитывая высокую реакционную способность ароматических гидроксильных групп в составе низкомолекулярного лигнина травянистого сырья, вполне вероятно предположить, что под действием модификатора осуществлялся не только процесс деструкции, но и образование низкомолекулярных эфиров.

При определении гемицеллюлоз в составе модифицированных образцов получили завышенные результаты, значения представлены в скобках таблицы №1. Перепроверили несколько раз и каждый раз получали подтверждение – 63,60% гемицеллюлоз по массе, определяемых с помощью соляной кислоты. Этому можно дать следующее объяснение. Щелочной модификатор способствует деполимеризации макромолекул целлюлозы, метод Кюшнера этого не улавливает. Фрагменты частично деполимеризованной целлюлозы определяются как гемицеллюлозы в последующих экспериментах с соляной кислотой. В этой связи содержание гемицеллюлоз рассчитывали, как разницу между определением других компонентов лигно-углеводного комплекса. Расчетное значение представлено в таблице перед скобками. Процентное содержание целлюлозы при модифицировании меняется незначительно. Повышение примерно на процент можно объяснить соответствующим снижением количества лигнина в составе модифицированных образцов. Таким образом, при модифицировании стеблей борщевика Сосновского моноэтаноламин($N \rightarrow B$) - тригидроксидом происходит изменение компонентного состава лигно-углеводного комплекса подложки в направлении снижения степени полимеризации и образования простых эфиров лигнина и гемицеллюлоз.

Литература

1. Горбунов Г.И., Расулов О.Р. Использование рисовой соломы в производстве керамического кирпича // Вестник МГСУ. 2014. № 11. С. 128-136.
2. Матыева А.К., Козлов О.О., Емельянова С.А. Особенности получения бесцементного арболита на основе местного растительного сырья // Вестник КГУСТА. 2016. № 4 (54). С. 44-48.

3. Пичугин А.П., Хританков В.Ф., Смирнова О.Е., Чесноков Р.А. Систематизация отходов и местного сырья для производства строительных материалов // Дальний Восток: проблемы развития архитектурно-строительного комплекса. – 2019. – № 1-3. – С. 194-197.

4. Bakatovich A., Gaspar F. Composite material for thermal insulation based on moss raw material, Construction and Building Materials, Volume 228. 2019. 116699. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2019.116699.

5. Qin Ling, Gao Xiaojian, Chen Tiefeng, Recycling of raw rice husk to manufacture magnesium oxysulfate cement based lightweight building materials, Journal of Cleaner Production, Volume 191. 2018. Pp. 220-232. DOI 10.1016/j.jclepro.2018.04.238.

6. Бакатович А.А. Давыденко Н.В., Должонок А.В. Стеновые материалы на основе соломы и костры льна с высокими теплоизоляционными свойствами // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия F. Строительство. Прикладные науки. 2016. № 8. С. 28-32.

7. Бакатович А.А. Давыденко Н.В. Опыт применения теплоизоляционных плит на основе растительных отходов сельскохозяйственного производства // Вестник гражданских инженеров. 2014. № 5. С. 77-84.

8. Урханова Л.А., Доржиева Е.В., Заяханов М.Е., Балханова Е.Д. Теплоизоляционный материал на основе торфов Республики Бурятия // Вестник ВСГУТУ. 2020. № 2(77). С. 59-65.

9. Береговой В.А., Сорокин Д.С. Модификация поверхности растительных заполнителей для легких бетонов // Приволжский научный вестник. 2015. № 5-1 (45). С. 74-76.

10. Базарнова Н.Г., Маркин В.И., Колосов П.В., Катраков И.Б., Калюта Е.В., Чепрасова М.Ю. Методы получения лигноуглеводных композиций из химически модифицированного растительного сырья // Российский химический журнал. 2011. Т. 55. № 1. С. 4-9.

11. Маркин В.И., Чепрасова М.Ю., Базарнова Н.Г. Основные направления использования микроволнового излучения при переработке растительного сырья (обзор) // Химия растительного сырья. 2014. №4. С. 21-42.

12. Коньшин В.В., Афаньков А.Н., Беушева О.С., Скурыдин Ю.Г., Скурыдина Е.М. Химическая модификация отходов растительного происхождения методом взрывного автогидролиза // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тезисы докладов в 5 томах, Екатеринбург, 26–30 сентября 2016 года / Уральское отделение Российской академии наук. – Екатеринбург: Уральское отделение РАН, 2016. – С. 67.

13. Степина И.В., Содомон М., Семенов В.С., Доржиева Е.В., Котлярова И.А. Повышение биостойкости стеблей борщевика Сосновского в качестве сырья для производства строительных материалов // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2021. – № 2(746). – С. 79-91. – DOI 10.32683/0536-1052-2021-746-2-79-91.

14. Stepina I., Sodomon M., Semenov V., Dorzhieva E., Titova I. Modifying Heracleum sosnowskyi Stems with Monoethanolamine(N→B)-trihydroxyborate for Manufacturing Biopositive Building Materials // Lecture Notes in Civil Engineering. – 2022. – Vol. 170. – P. 45-52. – DOI 10.1007/978-3-030-79983-0_5.

References

1. Gorbunov G.I., Rasulov O.R. Vestnik MGSU. 2014. № 11. pp. 128-136.
2. Matyeva A.K., Kozlov O.O., Emel'yanova S.A. Vestnik KGUSTA. 2016. № 4 (54). pp. 44-48.
3. Pichugin A.P., Hritankov V.F., Smirnova O.E., Chesnokov R.A. Dal'nij Vostok: problemy razvitiya arhitekturno-stroitel'nogo kompleksa. 2019. № 1-3. pp. 194-197.

4. Bakatovich A., Gaspar F. Construction and Building Materials, Volume 228. 2019. 116699. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2019.116699.
 5. Qin Ling, Gao Xiaojian, Chen Tiefeng, Journal of Cleaner Production, Volume 191. 2018. Pp. 220-232. DOI 10.1016/j.jclepro.2018.04.238.
 6. Bakatovich A.A. Davydenko N.V., Dolzhonok A.V. Vestnik Polockogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya F. Stroitel'stvo. Prikladnye nauki. 2016. № 8. pp. 28-32.
 7. Bakatovich A.A. Davydenko N.V. Vestnik grazhdanskih inzhenerov. 2014. № 5. pp. 77-84.
 8. Urhanova L.A., Dorzhieva E.V., Zayahanov M.E., Balhanova E.D. Vestnik VSGUTU. 2020. № 2(77). pp. 59-65.
 9. Beregovoj V.A., Sorokin D.S. Privolzhskij nauchnyj vestnik. 2015. № 5-1 (45). pp. 74-76.
 10. Bazarnova N.G., Markin V.I., Kolosov P.V. Katrakov I.B., Kalyuta E.V., CHEprasova M.YU. Rossijskij himicheskij zhurnal. 2011. T. 55. № 1. pp. 4-9.
 11. Markin V.I., CHEprasova M.YU., Bazarnova N.G. Himiya rastitel'nogo syr'ya. 2014. №4. pp. 21-42.
 12. Kon'shin V.V., Afan'kov A.N., Beusheva O.S., Skurydin YU.G., Skurydina E.M. XX Mendeleevskij s"ezd po obshchej i prikladnoj himii: Tezisy dokladov v 5 tomah, Ekaterinburg: Ural'skoe otdelenie RAN, 2016. p. 67.
 13. Stepina I.V., Sodomon M., Semenov V.S., Dorzhieva E.V., Kotlyarova I.A. Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Stroitel'stvo. 2021. № 2(746). pp. 79-91. DOI 10.32683/0536-1052-2021-746-2-79-91.
 14. Stepina I., Sodomon M., Semenov V., Dorzhieva E., Titova I. Lecture Notes in Civil Engineering. 2022. Vol. 170. Pp. 45-52. DOI 10.1007/978-3-030-79983-0_5.
-