

ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. - М., 1966.
2. Громов В.В. Материалы У Всесоюзной научно-исследовательской конференции по винилацетату и полимерам на его основе - Л., 1972.
3. Ковальчук Л.М. Склеивание древесных материалов с пластмассами и металлами. - М., 1968.

УДК 677-8-41:634

А.В.Дружинин
(Уральский лесотехнический
институт им. Ленинского
комсомола)

О РОЛИ ХИМИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ БЕРЕСТЫ В ПРОЦЕССАХ, ПРИВОДЯЩИХ К ОБРАЗОВАНИЮ ИЗ НЕЕ ПЛАСТИКА

Ранее уже сообщалось [1], что в УЛТИ разработана технология получения плитного материала из измельченной бересты без добавления связующих веществ.

Поскольку пластик из бересты является совершенно новым материалом, образованным из сырья, которое существенно отличается как от собственно древесины, так и от коры других древесных пород, интересно было изучить роль химических компонентов в процессах, приводящих к образованию плит из нее. Были сделаны предположения, что основную роль в образовании плит из бересты играют ее основные химические составляющие - суберин и бетулин. Основания для этого предположения следующие.

На долю суберина и бетулина приходится около 70 % от общего состава бересты. Содержание лигнина и углеводов по сравнению с ними незначительно [2, 3].

Ряд исследователей считает [2], что в бересте полностью отсутствуют легкогидролизуемые углеводы, играющие при образовании ЛУДП существенную роль. Кроме того, в коре существует особо прочная лигноуглеводная связь [3]. Все это позволило предположить, что при мягких параметрах давления и температуры лигноуглеводный комплекс бересты вряд ли будет активно участвовать в химических процессах, обуславливающих образование из пластика запрессованной бересты.

Бетулин, содержание которого в бересте колеблется в пределах 25-40 %, является двухатомным первично-вторичным спиртом. Реакционная его способность обуславливается, главным образом, наличием в его составе двух гидроксильных - первичного и вторичного, а также подвижной пропильной группы при пятичленном кольце [4]. Эти особенности строения бетулина подтверждаются в полной мере его реакциями этерификации с кислотами.

Суберин содержится в бересте также в пределах 25-40 % и представляет собой термопластичное вещество, состоящее из смеси жирных оксикислот, насыщенных и ненасыщенных, причем первые составляют 1/3 суберина. Насыщенные оксикислоты содержат две или более функциональные группы, что придает им способность образовывать сетку, связанную простыми эфирными связями.

Был проведен ряд работ по исследованию адгезионных и пленкообразующих свойств суберина и бетулина с целью получения лаковых смол [4]. На основе этерифицированных смесей бетулина и субериновых кислот получены лаки с хорошими адгезионными свойствами.

Имеющиеся в литературе данные об условиях трансформации суберина и бетулина в пленкообразующие материалы позволило рассчитывать, что адгезионные свойства некоторых из этих пленкообразующих композиций окажутся достаточными для склеивания частиц пресс-материала в монолитный продукт.

Итак, необходимо было проверить предположение о главен-

ствующей роли суберина и бетулина в образовании плит из бересты и получить, если это удастся, некоторые прямые доказательства этого предположения. Изучалась роль как каждого из указанных компонентов поровнь, так и их совокупности. Для получения сравнимых данных на все опыты была приготовлена одна партия частиц бересты по следующей методике. Береста была взята из средней части стволов берез, произрастающих на одной делянке в радиусе 10 метров. Береста снималась на длине 6 м при среднем диаметре ствола в этой части 24 см. Тщательно очищенная от грязи, иха и луба береста измельчалась на молотковой мельнице до фракции 7/0. Вся масса приготовленных частиц бересты была тщательно перемешана и разделена на две части. Одна часть подвергалась химической и другой обработке, из второй части без дополнительной обработки прессовался пластик (для контроля).

Опыты проводились в следующей последовательности. Вначале из частиц бересты извлекался бетулин. Из остатка, полученного после экстракции бетулина, изготавливались плиты. Затем из бересты извлекались оба компонента, а из остатка также изготавливались плиты. Для контроля прессовался пластик из натуральных частиц бересты. Бетулин из бересты извлекался этиловым спиртом, а суберин-3-процентной спиртовой щелочью по известной методике [4].

Для изучения клеящей способности суберина и бетулина из специально нарезанных плоских березовых стружек были запрессованы четыре типа плит. Содержание суберина и бетулина в пресс-композициях было взято во всех случаях близким к природному их содержанию в бересте. Фракционный состав березовых стружек был аналогичен составу бересты. Все виды пресс-композиций имели одинаковую в момент запрессовки влажность - 2%. Все виды плит изготавливались по одному режиму с охлаждением плит пластика в прессе до 30 °С без снятия давления. Параметры прессования: давление - 2,5 МПа, температура - 180 ± 5 °С, продолжительность горячего прессования - 1,2 мин/мм толщины готовой плиты. Плиты прессовались размером 400х500х 10 мм. Полученные плиты обрезались и через сутки испытывались. Результаты исследований представлены в табл. 1. При анализе данных табл. 1 обнаруживается ряд закономерностей,

Электронный архив УГЛТУ

которые свидетельствуют о том, что суберин, как и бетулин, может обеспечить при определенных условиях склеивание частиц пресс-материала в прочные плиты. Причем каждый из этих компонентов способен и самостоятельно склеивать частицы пресс-материала.

Таблица 1
Физико-механические свойства плит, изготовленных
из различных пресс-композиций

Виды плит	Физико-механические свойства				
	разрушающее напряжение при растяжении параллельно пласти плиты, МПа	плотность, кг/м ³	водопоглощение за 24 ч, %	разбухание по толщине за 24 ч, %	влажность, %
Пластики из бересты (контроль)	10,5	1100	0,3	0,0	3,0
Плиты из бересты без бетулина	5,1	1000	3,5	1,0	3,1
Плиты из бересты без бетулина и суберина	0,4	1100	Плиты разрушились		3,8
Плиты без березовых стружек:					
с бетулином	4,0	860	То же		4,1
с суберином	5,6	1100	"		3,9
с суберином и бетулином	7,4	1160	"		3,7
без добавок		710	"		4,6
Пластик из частиц бересты, подверженных термической обработке	3,1	1000	9,1	6,7	2,9
пьезотермической обработке	2,7	1020	10,4	7,8	2,8

Несмотря на то, что плиты из березовых стружек спрессованы на основе гидрофобных веществ суберина и бетулина [2], водостойкость у них полностью отсутствует, в то время как пластики из натуральных частиц бересты и из частиц бересты, в которых отсутствует бетулин, имеют высокую водостойкость. Для объяснения этого кажущегося противоречия следует прежде всего напомнить, что из необогащенных сухих березовых стружек плит получить не удалось, что объясняется невозможностью трансформации в пластик древесного пресс-материала при данных условиях (резкий недостаток влаги). Нет никаких оснований для предположения, что суберин и бетулин (как вяжущие порошки, так и использованные в смеси) могут вступать в процессе горячего прессования во взаимодействие с компонентами клеточных стенок древесины, поэтому можно с большей долей вероятности считать, что продукты превращения суберина и бетулина только склеивают друг с другом березовые стружки, но не изменяют при этом основных свойств древесины. Не удивительно, что при капельно-жидком увлажнении таких древесносуберинобетулиновых плит древесные частицы столь сильно впитывают влагу и интенсивно при этом разбухают, что это приводит к разрушению пластика в воде.

Из частиц бересты, в которых отсутствуют суберин и бетулин, а остаток состоит, в основном, из лигноуглеводного комплекса, при использованных в работе параметрах прессования и сырья получить плит не удалось. Это подтверждает сделанное ранее предположение, что этот комплекс веществ не влияет на процесс склеивания частиц бересты в пластик. Для того, чтобы получить дополнительное подтверждение этому, мы провели исследования изменений химического состава частиц бересты после пьезотермической обработки и сравнение его с изменениями химического состава древесных частиц при их трансформации в ЛУДП.

Одним из характерных показателей участия лигноуглеводного комплекса в процессах образования ЛУДП являются количественные изменения химического состава древесины при ее пьезотермической обработке: водорастворимых веществ, легкогидролизуемых полисахаридов и, частично, лигнина. Поэтому

во всех интересующих нас случаях сравнивались только эти компоненты. Для определения химического состава бересты и пластика из нее использовались частицы из той же, что и в предыдущих опытах, партии. Параметры прессования пластика были тождественны приведенным выше. Полученные результаты сравнивались с химическим составом древесины березы и сосны и пластиков из них. Все результаты исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2

Количественные изменения химических составляющих бересты, а также древесины березы и сосны при пьезотермической обработке

Виды сырья и пластиков из него	Содержание компонентов, %			
	вещества, экстрагируемые водой	лигнин	пентозаны	остальные
Береста С	1,82	11,62	2,76	83,80
П	1,83	11,64	2,73	83,80
Древесина С	3,05	24,59	28,65	43,71
березы Б П	13,02	22,77	20,01	44,20
Древесина С	5,25	26,27	10,97	57,51
сосны Б П	6,90	26,95	8,88	57,27

Примечание. С - сырье, П - пластик из этого сырья

Из табл. 2 видно, что, если при образовании ЛУДП из частиц древесины березы и сосны, наблюдаются характерные изменения исследуемых компонентов древесины, то при образовании пластика из бересты не происходит изменений этих компонентов. При образовании ЛУДП значительную роль играет влага, вызывающая при пьезотермической обработке пресс-материала гидролитическую деструкцию его углеводной и лигнотуглеводной части, что приводит к существенным количественным изменениям указанных в табл. 2 компонентов в готовом пластике.

Вследствие ничтожно малого содержания влаги в частицах бе-

ресты (2 %) в период их прессования (особенно, если прессование ведется без операции охлаждения плит пресса) гидролитическая деструкция лигноуглеводной части химических составляющих бересты практически не происходит, а поэтому отсутствуют и заметные количественные изменения этих компонентов. Оказывает влияние и то, что содержание лигноуглеводного комплекса в химическом составе бересты, по сравнению с древесиной, очень незначительно.

Полученные данные позволяют утверждать, что лигноуглеводный комплекс частиц бересты на процессы, приводящие к склеиванию этих частиц в пластик, в отличие от процессов образования ЛУДП, влияния не оказывает. Этот вывод хорошо согласуется с предположениями, сделанными в начале этой статьи.

Учитывая роль компонентов бересты в образовании пластика, была сделана попытка также выяснить, происходят ли качественные изменения ее химических компонентов с образованием из них новых клееспособных веществ. С этой целью были выполнены следующие опыты.

Из общей партии сырья были взяты две части измельченной бересты. Одна часть была нагрета в герметически замкнутом сосуде без давления до 180 °С и выдержана при этой температуре столько же времени, сколько находятся частицы бересты в прессе при аналогичных температурных условиях во время получения пластика. Затем сосуд был охлажден, и из частиц запрессованы плиты. Из другой части бересты были запрессованы пластики, кондиционная зона которых была измельчена до фракции первоначальных частиц бересты, и из них снова запрессованы плиты. Для контроля использовался пластик из натуральных частиц бересты, запрессованный ранее. Плиты прессовались по режиму, указанному выше. При проведении опытов мы исходили из следующих соображений. Если при изготовлении пластиков действительно из компонентов бересты образуются новые клееспособные продукты, то как из термически обработанных частиц бересты, так и из частиц измельченного пластика полноценные плиты получить не удастся, так как реакционная способность компонентов бересты будет, в основном, уже исчерпана во время ее термической и псевдо-термической обработки.

Электронный архив УГЛТУ

Результаты опытов (табл 1) показывают, что выдвинутое предположение полностью подтверждается. Тот факт, что плиты из термически и пьезотермически обработанной бересты (из частиц пластика) имеют примерно одинаковые свойства, говорит о первостепенной роли температуры в образовании из компонентов бересты новых клееспособных продуктов, что хорошо согласуется и с литературными данными [4].

ВЫВОДЫ

При образовании пластиков из частиц бересты лигнитоуглеводный комплекс не подвергается существенным изменениям и участия в склеивании частиц в монолитный пластик не принимает.

Склеивание частиц бересты в монолитный пластик в процессе горячего прессования обусловлено образованием продуктов с высокой склеивающей способностью их химически активных компонентов бересты - суберина и бетулина. Использование этих компонентов бересты и образующихся из них клеев для склеивания древесных частиц березы нецелесообразно, так как полученные на их основе плиты не обладают достаточной водостойкостью.

При пьезотермической обработке бересты с ее химическими клееобразующими компонентами происходит необратимые процессы, свидетельствующие о химическом взаимодействии между ними.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дружинин А.В. Изучение возможности получения плитных материалов из березовой коры без добавления связующих. - В кн.: Труды УЛТИ. - Свердловск, 1972, вып. 26.
2. Шарков В.И., Кузмина Н.И., Соловьева Ю.П. Количественный химический анализ растительного сырья. - М., 1968.
3. Браунинг Б.М. Химия древесины. - М., 1967.
4. Поварнин И.Г. Спиртовые мебельные лаки из отечественного лесохимического сырья. - М., 1949.

- Б. Луговых Ю.М. Изучение процессов, присходящих в пресс-материалах при их трансформации в лигноуглеводные древесные пластики: [Дисс. на соиск. учен. степени канд. техн. наук]. - Свердловск, 1974 (Уральский лесотехнический институт).

УДК 674.8-41.047

Ю.М.Зельдин, И.А.Вахрушева,
И.А.Кулиничева
(Уральский лесотехнический
институт им. Ленинского ком-
сомола)

К ВОПРОСУ О ГИСТЕРЕЗИСЕ ЛИГНОУГЛЕВОДНЫХ ДРЕ- ВЕСНЫХ ПЛАСТИКОВ

В предыдущем сообщении [1] излагались результаты исследований сорбционной способности пластиков из древесных частиц хвойных пород и исходной древесины. Были приведены изотермы сорбции и десорбции этих материалов. В настоящей работе на основе тех же экспериментальных данных рассматриваются некоторые (в основном теоретические) вопросы, связанные с гистерезисом сорбции.

Величина гистерезиса характеризуется обычно шириной гистерезисной петли. Возникновение гистерезиса различные авторы объясняют по-разному. Некоторые из них - присутствием воздуха при адсорбции, другие - неодинаковыми углами смачивания при сорбции и десорбции или различным количеством сорбционных центров вследствие разрыва водородных связей. Играет также роль степень агрегации макромолекул. От-