

УДК 674.816.3

БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СИНТЕТИЧЕСКИЕ СВЯЗУЮЩИЕ КАК АЛЬТЕРНАТИВА БЕСФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ПРОИЗВОДСТВА ДРЕВЕСНЫХ ПЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© *И.Б. Катраков**, *В.И. Маркин*, *П.В. Колосов*

Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, 656049 Барнаул (Россия), e-mail: kib-22@yandex.ru

В работе представлены результаты экспериментов по получению древесных плитных материалов без использования формальдегидосодержащих смол. В качестве исходных образцов использовались опилки древесины сосны без и с использованием кавитационной предобработки в нейтральной среде. Связующими были выбраны бифункциональные синтетические вещества: фталевая и малеиновая кислоты и их ангидриды, гликоли – этиленгликоль и бутандиол-1,4, а также эквимольные двухкомпонентные смеси на их основе с концентрацией 5–15%. Полученные пресс-массы подвергали горячему формованию при температуре 160 °С и давлении 10 МПа. В результате проведенного эксперимента получают древесные плитные материалы средней плотности с прочностью на изгиб 11.0–46.0 МПа, водопоглощением за 24 ч – 1–115% и набухание по толщине за 24 ч – 3–100%. Наиболее выгодными является использование 5% концентрации связующих, удовлетворяющих стандарт. Кавитированная предобработка растительного сырья позволяет увеличить прочностные характеристики в 1.3 раза. Образцы с лучшими физико-механическими показателями получают при использовании в качестве связующего малеиновой кислоты и ее ангидрида, и их смеси с гликолями. При ИК-спектроскопическом исследовании было определено, что основными связями, образующими сетчатую структуру плитных материалов, являются сложноэфирные.

Таким образом, при выбранных условиях формования получают безэмиссионные плитные материалы на основе бифункциональных синтетических связующих с высокими экологическими и физико-механическими показателями.

Ключевые слова: древесные плитные материалы, плитные материалы средней плотности, бифункциональные связующие, бесформальдегидные технологии, кавитация.

Введение

Древесные композиционные материалы (ДКМ) находят все новые и новые области применения. Изделия из ДКМ на протяжении всей своей более чем вековой истории конкурировали как между собой, так и с синтетическими и минеральными композиционными материалами, то уступая, то прогрессируя и обращая на себя пристальное внимание. Направление в технологии плитных материалов, основанное на синтетических связующих, привело производителей в тупиковое состояние в связи с новыми требованиями по эмиссии формальдегида и старению изделий. Сложившаяся ситуация заставляет производителей искать новые решения, обратить внимание на производство экологически чистых и биоразрушаемых материалов, таких как биопластики и ДКМ без синтетических связующих, и направить необходимые финансовые расходы на создание новых технологических и оптимизированных производств, а также на фундаментальную

научно-исследовательскую работу по химическому, биологическому и физико-механическому направлениям переработки растительного сырья.

В России плитные материалы типа MDF (ДВП-ВП) из растительного сырья традиционно изготавливают с использованием синтетических терморезистивных смол – феноло-, карбамидо- и меламиноформальдегидных и др., имеющих ряд

Катраков Игорь Борисович – доцент кафедры органической химии, кандидат химических наук, e-mail: kib-22@yandex.ru

Маркин Вадим Иванович – доцент кафедры органической химии, кандидат химических наук, e-mail: markin@chemwood.asu.ru

Колосов Петр Владимирович – доцент кафедры органической химии, кандидат химических наук, e-mail: petro.kolosov@gmail.com

* Автор, с которым следует вести переписку.

существенных недостатков. Процесс их изготовления и эксплуатации является токсичным, а также ограничен сроком применения.

Для замены линейки формальдегидосодержащих связующих необходимо либо полностью избавиться от них, используя в качестве связующего диизоцианаты (по одно- и двухстадийному способу), термопластичные производные растительного сырья (бензилированные и ацилированные) или синтетические полимеры (ПЭ-, ПП-, ПВХ-древесно-полимерные композиции), либо применять бессвязующие технологии, активируя любым способом лигноуглеводные материалы с последующим горячим формованием [1–3].

Перед производителями в России ставятся стандарты по эмиссии формальдегида E0 – бесформальдегидное производство. Поэтому все технологии направлены на исключение его из связующих для плитных материалов. Для замены линейки этих связующих необходимо использовать соединения, способные образовывать трехмерную сетчатую структуру с основными компонентами растительного сырья – целлюлозой, лигнином и гемицеллюлозами, с образованием изделия с высокими эксплуатационными характеристиками.

Одним из перспективных методов получения древесных композиционных материалов, является этерификация древесной биомассы с использованием различных ангидридов дикарбоновых кислот в различных условиях [4–7]. Одним из недостатков использования ангидридов дикарбоновых кислот является возможное выделение органической кислоты в качестве побочного продукта, который может адсорбироваться на конечном материале, ухудшая качество продукта и придавая ему неприятный запах. При использовании циклических ангидридов не выделяются в качестве побочных продуктов органические кислоты. При этом образующиеся дополнительные свободные карбоксильные группы могут быть использованы в дополнительных химических превращениях с другими реагентами, которые могут придавать новые свойства древесным композиционным материалам. Например, использование в качестве добавки при изготовлении древесных плитных композиционных материалов карбоксиметилированных производных на основе древесины показало свою высокую эффективность [8]. Использование различных гликолей (этиленгликоль, глицерин и др.) в качестве одного из компонентов при изготовлении древесных композиционных материалов, также является весьма перспективным, так как они являются доступными реагентами и содержат две и более гидроксильных группы, которые могут вступать в реакции сополимеризации. Кроме того, гликоли могут выполнять роль пластификатора [9, 10].

Кавитационная обработка растительных материалов в водной среде в присутствии или отсутствии различных кислотных или щелочных реагентов является перспективным методом предварительной подготовки исходного сырья, при котором становится доступным для химического взаимодействия большое количество реакционноспособных групп и вся древесная биомасса становится более реакционноспособной. В том числе из кавитированной растительной биомассы можно получать плитные материалы, обладающие высокими эксплуатационными характеристиками [11, 12].

Совмещение предварительной кавитационной обработки и последующего взаимодействия с ангидридами циклических дикарбоновых кислот, дикарбоновыми кислотами, гликолями и их различными комбинациями, по нашему мнению, является весьма перспективным направлением получения плитных композиционных материалов.

Цель настоящей работы – получить плитные композиционные материалы на основе кавитированной древесины сосны и различных связующих и исследовать их физико-химические свойства.

Экспериментальная часть

На воздушно-сухие опилки древесины сосны *Pinus silvestris* (фракция 0.3–1.2 мм) массой 45 г (из расчета толщины плитки в 5 мм) наносят 5–15% ацетоновый раствор бифункционального связующего: малеиновая кислота, фталевый ангидрид, малеиновый ангидрид, этиленгликоль, бутандиол-1,4, а также их комбинации (в эквимолярном соотношении) – фталевая кислота и этиленгликоль, фталевая кислота и бутандиол-1,4, фталевый ангидрид и этиленгликоль, фталевый ангидрид и бутандиол-1,4, малеиновая кислота и этиленгликоль, малеиновая кислота и бутандиол-1,4, малеиновый ангидрид и этиленгликоль, малеиновый ангидрид и бутандиол-1,4. Полученную пресс-массу высушивают и загружают в пресс-форму размером 50×150 мм для горячего формования под давлением. После формования ковra проводят тепловую подпрессовку при 1 МПа, а затем осуществляют непосредственное горячее прессование при температуре 140–145 °С и давлении 10 МПа в течение 1 мин/мм готовой плиты. После этого полученное изделие охлаждали до 50–60 °С без снятия давления. Общая продолжительность процесса прессования составляет 40–50 мин.

Для увеличения активации поверхности древесных частиц и развитию химических реакций применялся такой метод, как кавитация. В емкость помещают 1000 г воздушно-сухих опилок древесины сосны (фракция 0.6–1.2 мм). К древесному материалу добавляют 0.01 м³ воды (гидромодуль 10). Массу подвергают кавитационному воздействию на аппарате роторного насоса-теплогенератора ЦВМС 8/20 АИЧ-01-Э1-Х-У3 (производительность по воде – 9 т/ч, приведенная мощность – 11 кВт [13]) в течение 30 мин, поддерживая температуру в реакционной зоне кавитатора 60–70 °С. Образующуюся массу подсушивают до влагосодержания 7–10% и используют для изготовления плитных материалов по вышеуказанной методике [14].

Древесные плитные материалы получают серо-коричневого цвета толщиной 4.5±1.0 мм и относятся к плитам средней плотности (MDF). Определение физико-механических свойств проводят по соответствующим ГОСТ: предел прочности при изгибе ($\sigma \pm 0.2$, МПа) [15], водопоглощение ($\Delta h \pm 1$, %) и набухание по толщине за 24 ч ($\Delta h \pm 1$, %) [16].

Для анализа изменений в структуре образцов используют ИК-спектрометрические исследования. Спектры регистрируют на спектрометре «Infracum FT-801» в интервале частот 4000–550 см⁻¹ по методу прессования с бромидом калия (1% твердый раствор).

Обсуждение результатов

В результате проведенного эксперимента получают древесные плитные материалы с прочностью на изгиб 11.0–46.0 МПа, водопоглощением за 24 ч – 9–115% и набухание по толщине за 24 ч – 8–100% (табл. 1, 2).

При взаимодействии связующих с древесиной сосны, гидроксильные группы целлюлозы, лигнина, гемицеллюлоз взаимодействуют с карбоксильными группами кислот, ангидридными группами ангидридов и гидроксильными группами гликолей. Процесс эфиобразования может протекать как по одной функциональной группе связующего, так и по двум.

Введение бифункционального связующего с последующим горячим формованием позволяет образовывать сетчатую структуру за счет образования сложноэфирных связей, что увеличивает прочностные характеристики в 1,9–4,4 раза и повышает гидрофобность по отношению к образцу без связующего (контроль).

При увеличении концентрации бифункционального связующего в 2 раза прочностные показатели увеличивается в 1,1–2,3 раза. Минимально в случае применения малеиновой кислоты, максимально – с фталевым ангидридом.

Самые высокие показатели на прочность (25,1 МПа) показали плитки, где в качестве связующего были использованы 10% фталевого ангидрида и этиленгликоля. Используемые ангидриды более реакционноспособны по сравнению с соответствующими кислотами. По всей видимости, идет О-ацилирование гидроксильных групп лигноуглеводного сырья с образованием преимущественно одной сложноэфирной связи, а вторая карбоксильная группа не успевает образовать сетчатую структуру. Как следствие, повышенное набухание по толщине и водопоглощение. Наилучшими результатами по набухаемости обладают плитки с использованием связующего фталевой и малеиновой кислот (менее 20% [2], выделены серым цветом). Карбоновые кислоты более равномерно (избирательно) вступают в реакции этерификации с образованием сетчатой структуры, тем самым повышая гидрофобность полученных образцов.

Гликоли образуют сшивки между макромолекулами (небольшое содержание кислых групп в исходном сырье) и являются гидрофильными компонентами, что снижает водостойкость плитных материалов.

С целью улучшения физико-механических характеристик плитных материалов нами было использовано в качестве связующего различные комбинации карбоновых кислот и ангидридов с гликолями. При использовании их смесей в результате реакции поликонденсации образуются полимеры, которые должны улучшить прочностные характеристики и гидрофобность плитных материалов.

В результате анализа данных таблицы 2 можно сделать следующие заключения. Практически все применяемые сочетания бифункциональных смесей с этиленгликолем удовлетворяют требованиям по прочностным показателям плитных материалов используемой толщины (более 22,5 МПа [2], выделены серым цветом), что объясняется большей реакционной способностью вследствие меньших стерических факторов по сравнению с бутандиолом-1,4. Исключение составил образец с применением смеси малеиновый ангидрид – бутандиол-1,4. Малеиновая кислота и ее ангидрид стерически более подвижны (что важно в условиях топокхимических реакций) и образуют более легко химические связи, как с гликолями, так и с лигноуглеводородным сырьем по реакции конденсации, образуя трехмерную сетку. Поэтому практически все образцы этой группы

бифункциональных связующих имеют высокие физико-механические показатели. При этом повышение концентрации связующих до 10% не приводят к значительному росту качественных показателей.

По вышеприведенным данным можно сделать вывод, что использование в качестве связующего комбинации веществ, а не однокомпонентного связующего улучшает параметры прочности (в среднем в 1,5 раза), набухания и водопоглощения (9 из 16 образцов соответствуют требованиям стандарта, выделены серым цветом). Это обусловлено проходящими конкурентными химическими процессами конденсации между компонентами связующего как между собой, так и с ОН-группами основных компонентов древесины. Причем в условиях горячего формования могут образовываться также и простые эфирные связи, а также углерод–углеродные по типу феноло-формальдегидных.

Проведенное ИК-спектроскопическое исследование исходных пресс-масс и плитных материалов, полученных методом горячего прессования, показало увеличение интенсивности полос в области валентных колебаний ОН-групп $3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, а также полос в области $1730\text{--}1715\text{ см}^{-1}$ и $1064\text{--}1031\text{ см}^{-1}$, что соответствует валентным колебаниям С=О и С–О–С в сложных эфирах. Тем самым был подтвержден вывод об преимущественно образованных сложноэфирных связях в процессе плитообразования при использовании бифункциональных связующих их смесей.

Таблица 1. Физико-механические характеристики плитных материалов на основе древесины сосны с использованием бифункциональных связующих

Связующее	Концентрация связующего, %	Прочность на изгиб σ , МПа	Водопоглощение за 24 ч Δw , %	Набухание по толщине за 24 ч Δh , %
Фталевый ангидрид	5	11,0	115	100
	10	25,1	75	50
Фталевая кислота	5	13,2	52	38
	10	23,0	10	8
Малеиновый ангидрид	5	12,5	78	62
	10	17,8	21	18
Малеиновая кислота	5	12,4	23	18
	10	13,5	13	16
Этиленгликоль	5	12,4	96	63
	10	25,1	42	61
Бутандиол-1,4	5	15,2	87	74
	10	23,2	54	59
Без связующего	–	5,7	разрушается	

Таблица 2. Физико-механические характеристики плитных материалов на основе древесины сосны с использованием комбинаций бифункциональных связующих

Состав связующего	Концентрация связующего, %	Прочность на изгиб σ , МПа	Водопоглощение за 24 ч Δw , %	Набухание по толщине за 24 ч Δh , %
Фталевый ангидрид – этиленгликоль	5	21,6	69	91
	10	28,4	15	13
Фталевый ангидрид – бутандиол-1,4	5	14,2	22	15
	10	12,9	50	49
Фталевая кислота – этиленгликоль	5	28,9	42	37
	10	29,4	85	72
Фталевая кислота – бутандиол-1,4	5	13,8	42	43
	10	14,0	47	36
Малеиновый ангидрид – этиленгликоль	5	27,6	15	14
	10	30,1	13	17
Малеиновый ангидрид – бутандиол-1,4	5	33,1	65	39
	10	46,0	12	12
Малеиновая кислота – этиленгликоль	5	24,8	14	12
	10	22,8	9	16
Малеиновая кислота – бутандиол-1,4	5	27,5	9	12
	10	19,7	11	16

Известны различные способы получения плитных материалов из измельченной древесины без применения связующих веществ, и они подробно описаны в монографиях и обзорах: одностадийный способ получения пьезотермопластиков; двухстадийный способ получения пластиков из гидролизированных опилок; технология получения лигноуглеводных древесных пластиков [17]; технология парового взрыва [18] биопластиков [19, 20], получение пресс-масс из кавитированного растительного сырья [1]. Основными недостатками этих способов является использование высоких давлений (до 20–30 МПа) и температуры (170–225 °С), т.е. высокая материал- и энергоемкость, а в некоторых случаях и необходимость нейтрализации и регенерации продукта, что ухудшает экологическую ситуацию.

В последние десятилетия проявляется широкий интерес к такому способу активации растительного сырья, как кавитация. Недостатком описанного способа является то, что свойства изделий, получаемых таким образом, сильно зависят от продолжительности кавитационного воздействия на применяемое сырье. В результате получают плитки с недостаточно высокими физико-механическими показателями по водопоглощению и набуханию по толщине за 24 ч, которые бы удовлетворяли требованиям ГОСТов и евростандартов [12]. Поэтому дальнейшее совершенствование внедрения кавитации навело нас на мысль об использовании бифункциональных синтетических бесформальдегидных производных для получения плитных материалов.

Химический и функциональный анализ древесной массы, подвергнутой кавитационной обработке [1], свидетельствует о том, что в ней содержится достаточное количество веществ, имеющих высокореакционные функциональные группы, которые способны вступать в реакции поликонденсации с бифункциональными связующими и образовывать прочную трехмерную структуру с высокими прочностными и гидрофобными свойствами.

В таблице 3 и 4 приведены физико-механические показатели примеров образцов плитных материалов с использованием бифункциональных связующих и их комбинаций при различной концентрации. В результате проведенного эксперимента получают древесные плитные материалы с прочностью на изгиб 13,0–38,2 МПа, водопоглощением за 24 ч – 1–112% и набуханием по толщине за 24 ч – 3–98%.

Большинство образцов плитных материалов, полученных из кавитированной древесины сосны с однокомпонентными связующими, обладают высокой прочностью на изгиб и соответствуют критериям евростандарта (выделены серым цветом). Кавитированная предобработка древесины в нейтральной среде позволила улучшить прочностные характеристики плитных материалов в среднем в 1,3 раза как в условиях применения 5%, так и 10% связующих. Увеличение концентрации с 5 до 10% связующего приводит к повышению качества готового образца, а дальнейшее повышение его до 15% не достигает значительных физико-механических показателей (за исключением использования бутандиола-1,4 по прочности на изгиб). При применении 5% связующего наиболее прочные образцы получают при использовании гликолей. Увеличение прочностных характеристик плитных материалов при использовании 10% бифункциональных связующих наблюдается в следующем ряду:

малеиновый ангидрид < малеиновая кислота < бутандиол-1,4 << фталевая кислота <
< фталевый ангидрид < этиленгликоль.

Примерно такой же порядок с небольшими перестановками наблюдается и без применения кавитационной предобработки (см. табл. 1).

Увеличение количества функциональных групп после кавитационного воздействия на древесину, по всей видимости, не приводит к избирательности атаки связующих (вследствие большей доступности) и образуется большое количество не вступивших в образование сетчатой структуры гидрофильных функциональных групп. Это приводит к тому, что гидрофильность остается за пределами стандарта. Лишь три образца удовлетворили требованиям стандарта (выделены серым цветом). Таким образом, можно отметить, что использование фталевого ангидрида и этиленгликоля в качестве связующего приводит к получению плитных материалов, обладающих наибольшей прочностью на изгиб, в то время как использование для этой цели малеинового ангидрида и малеиновой кислоты приводит к получению образцов обладающих наилучшими гидрофобными свойствами.

Также проведены исследования применения различных вариантов применения бифункциональных смесей с целью получения образцов, повышающих гидрофобность плитных материалов (табл. 4).

Таблица 3. Физико-механические характеристики древесных композиционных материалов на основе кавитированной древесины сосны с использованием бифункциональных связующих

Связующее	Концентрация связующего, %	Прочность на изгиб σ , МПа	Водопоглощение за 24 ч Δw , %	Набухание по толщине за 24 ч Δh , %
Фталевый ангидрид	5	13.0	112	97
	10	35.6	65	34
	15	38.0	65	32
Фталевая кислота	5	13.2	34	22
	10	33.5	19	17
Малеиновый ангидрид	5	14.9	66	58
	10	19.7	11	8
Малеиновая кислота	5	17.2	1	20
	10	24.4	50	36
Этиленгликоль	5	19.0	86	53
	10	35.7	37	16
	15	34.0	37	21
Бутандиол-1,4	5	23.9	–	–
	10	26.1	74	75
	15	38.1	50	41
Без связующего	–	9.9	разрушается	

Таблица 4. Физико-механические характеристики древесных композиционных материалов на основе кавитированной древесины сосны с использованием комбинаций бифункциональных связующих

Состав связующего	Концентрация связующего, %	Прочность на изгиб σ , МПа	Водопоглощение за 24 ч Δw , %	Набухание по толщине за 24 ч Δh , %
Фталевый ангидрид – этиленгликоль	5	38.2	59	81
	10	32.0	18	33
Фталевый ангидрид – бутандиол-1,4	5	14.9	28	34
	10	13.1	29	32
Фталевая кислота – этиленгликоль	5	33.0	58	58
	10	23.9	98	57
Фталевая кислота – бутандиол-1,4	5	21.5	72	64
	10	16.0	–	96
Малеиновый ангидрид – этиленгликоль	5	30.2	10	9
	10	24.5	7	10
Малеиновый ангидрид – бутандиол-1,4	5	32.3	9	8
	10	26.8	10	12
Малеиновая кислота – этиленгликоль	5	31.3	9	9
	10	30.0	10	3
Малеиновая кислота – бутандиол-1,4	5	28.9	12	10
	10	23.6	11	13

Анализ полученных результатов свидетельствует, что, очевидно, при любых использованных связующих происходят реакции сшивки, обеспечивающие дополнительное связывание, как между отдельными полимерными фрагментами основных структурных компонентов древесины, так и внутри одного компонента. Подтверждением данного заключения могут быть низкие результаты прочности на изгиб образцов плитных материалов, полученных из исходной древесины без использования связующего (контроль).

Во всех случаях при повышении концентрации связующего прочностные показатели снижаются в среднем на 20% (в 1,2 раза).

Использование смесей на основе фталевой кислоты и ее ангидрида при повышении концентрации снизили прочностные показатели, а гидрофобность хотя и повышается, но по-прежнему не удовлетворяет требованиям стандарта.

Все смеси на основе малеиновой кислоты и ее ангидрида, используемые в качестве связующего, прошли испытания как на гидрофобность, так и на прочность на изгиб. При образовании сетчатой структу-

ры так же, как и в случае без кавитационного воздействия, лимитирующим остается геометрия молекулы (стерический фактор).

Образование новой структуры подтверждается результатами ИК-спектроскопического исследования. В ИК-спектре древесины сосны, подвергнутой кавитационной предобработке, наблюдаются изменения полос поглощения интервалах исследуемых частот по сравнению со спектром исходной древесины сосны. В частности, происходит уменьшение интенсивности и небольшое смещение в высокочастотную область основного максимума валентных колебаний ОН-группы в области 3600–3200 см⁻¹. Это связано с изменением структуры клеточной стенки, перераспределением системы водородных связей в сторону свободных ОН-групп. Также происходит увеличение интенсивности полос 2920 см⁻¹ и 2900 см⁻¹, соответствующих валентным колебаниям С–Н связи. Данное изменение можно объяснить деструктивными процессами, происходящими с основными компонентами древесины, в результате которых уменьшается общее содержание С–С связей и увеличивается содержание С–Н связей.

В ИК-спектре плитных материалов, изготовленных из кавитированной древесины сосны с добавлением связующих, по сравнению с пресс-массой того же состава до прессования происходит уменьшение интенсивности пиков при 2900 см⁻¹, связанных с конденсационными процессами в лигнине. Об этом свидетельствует также увеличение интенсивности пика 1510 см⁻¹. Более ясно выражен пик при 1724 см⁻¹. Это означает, что в процессе плитообразования общее количество карбонильных групп увеличивается в результате образования сложноэфирных связей.

Те химические реагенты, которые были использованы в работе в качестве связующих, могут вступать в различные химические превращения в процессе горячего прессования. Некоторые возможные направления протекания химических реакций приведены на рисунках 1 и 2.

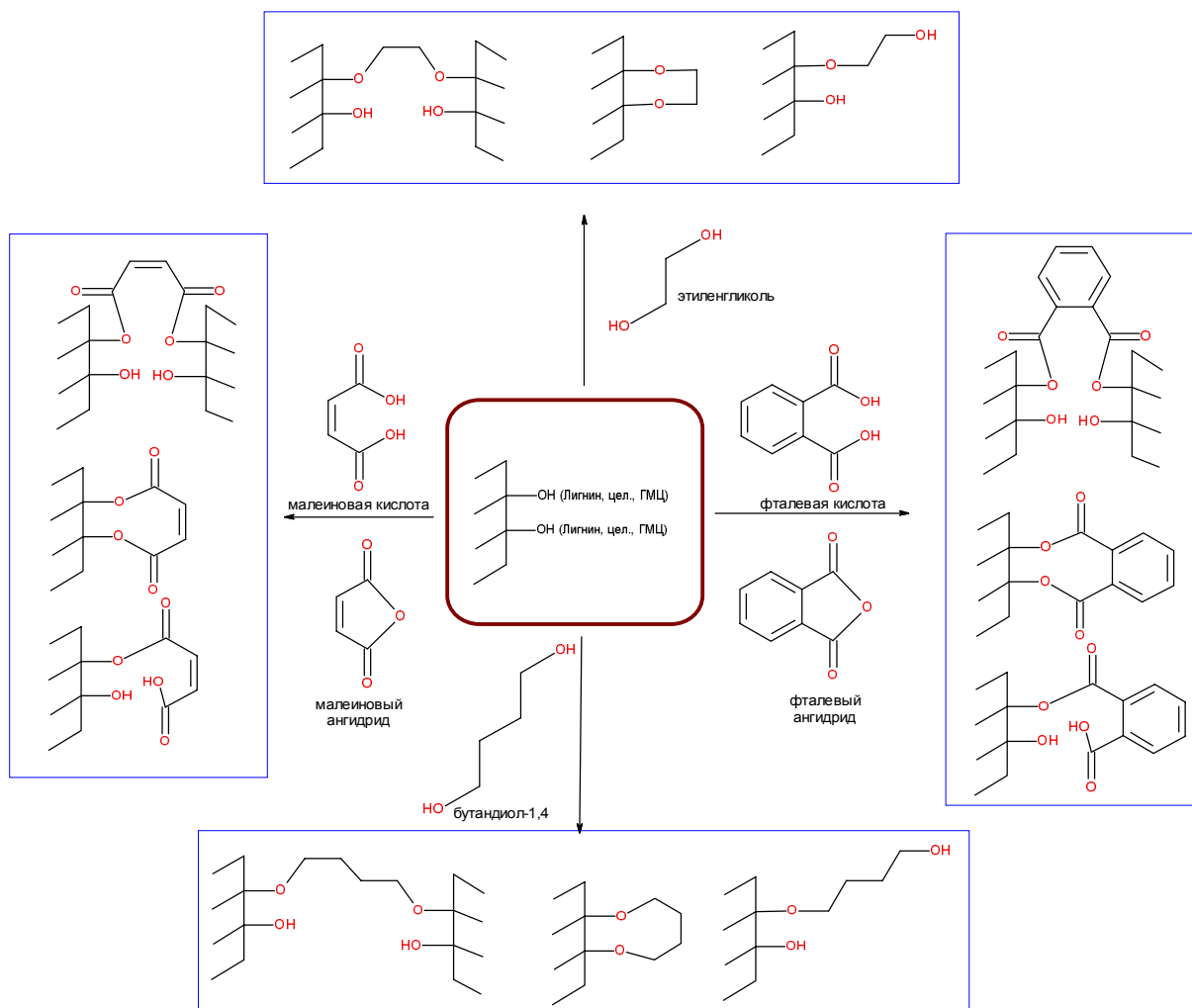


Рис. 1. Возможные направления химических превращений компонентов древесины при горячем прессовании при использовании бифункциональных связующих

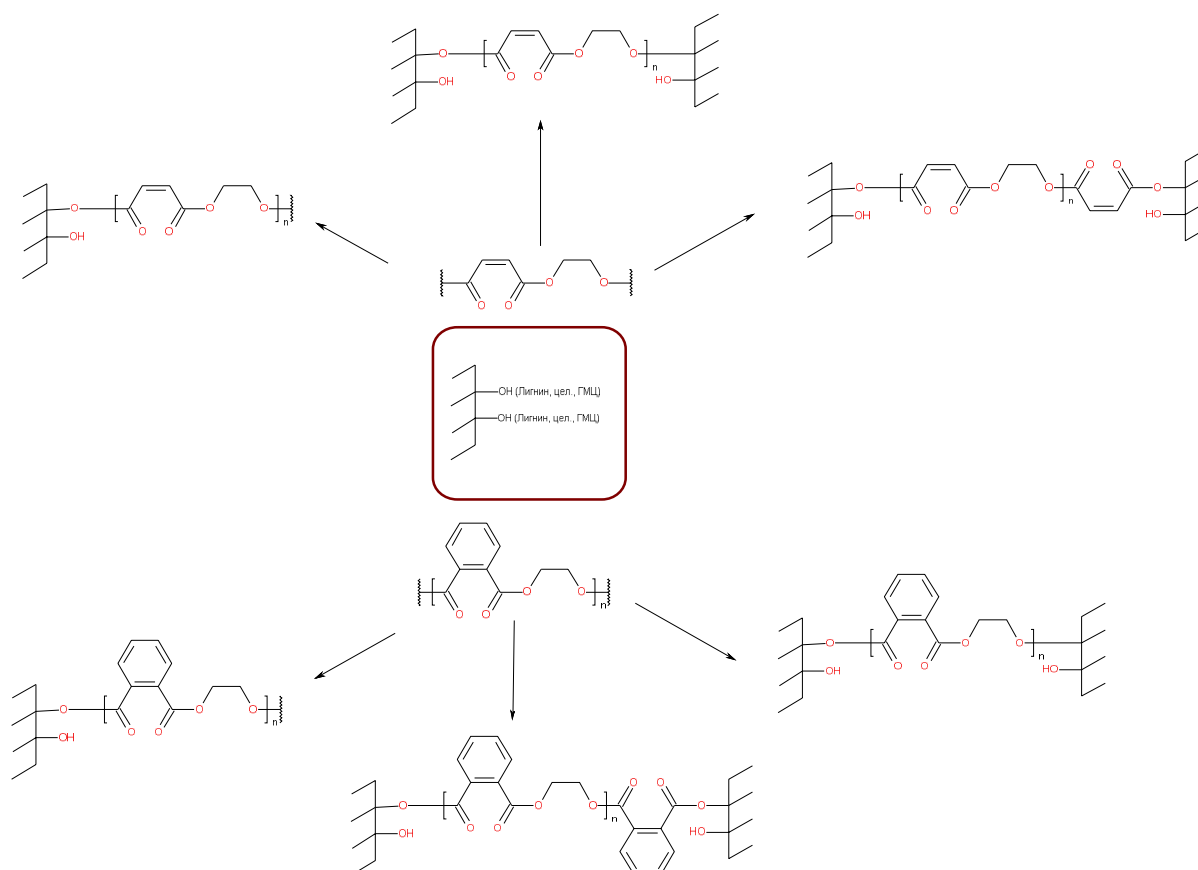


Рис. 2. Возможные направления химических превращений компонентов древесины при горячем прессовании при использовании в качестве связующих димеров из малеиновой или фталевой кислот (или их ангидридов) и этиленгликоля

При горячем прессовании происходит взаимодействие функциональных групп связующих с гидроксильными группами целлюлозы, лигнина, гемицеллюлоз. Основные возможные направления таких взаимодействий представлены на рисунке 1. При этом возможно, что процесс эфирирования может протекать как по одной функциональной группе связующего, так и по двум.

При использовании в качестве связующего комбинаций карбоновых кислот или их ангидридов с гликолями могут проходить реакции поликонденсации с образованием полимера с сложноэфирной связью.

Данный полимер в свою очередь вступает в реакции поликонденсации с гидроксильными группами основных структурных компонентов древесины, сшивая их, тем самым обеспечивая дополнительную прочность композиционным материалам и улучшает их гидрофобные свойства. При этом могут образовываться как сложноэфирные, так и простые эфиры. На рисунке 2 показаны возможные направления химических превращений на примере полимеров из малеиновой или фталевой кислот (или их ангидридов) и этиленгликоля. Аналогичные превращения могут наблюдаться при использовании в качестве гликоля бутандиола-1,4.

Заключение

Таким образом, использование биотехнологии, химической и физико-механической трансформации растительного сырья открывает принципиально новый путь к созданию альтернативных древесных композитов. Представленные методы активации реакционной способности компонентов растительного сырья обеспечивают повышение эффективности его использования, позволяют интенсифицировать процесс получения лигноуглеводной композиции, управлять составом и соответственно свойствами целевого продукта и увеличивать его выход.

При определенных условиях формования в точках контакта древесных пресс-масс с бифункциональными синтетическими связующими кроме воссоздающихся лигноуглеводных связей, аналогичных по

типу и свойствам природным связям в исходной древесине, появляются новые кислород–углеродные и углерод–углеродные связи, вследствие этого могут быть получены полимерные вещества с высокими физико-механическими характеристиками.

Изучение материалов, подвергнутых предварительной обработке и химических реакций в процессе формования, является, несомненно, актуальным и перспективным направлением и ближайшим резервом совершенствования ДКМ.

Таким образом, при выбранных условиях формования из полученной при кавитации пресс-массы получают безэмиссионные плитные материалы на основе бифункциональных синтетических связующих с высокими экологическими и физико-механическими показателями.

Список литературы

1. Катраков И.Б. Древесные композиционные материалы без синтетических связующих: монография. Барнаул, 2012. 164 с.
2. Леонович А.А. Физико-химические основы образования древесных плит. СПб., 2003. 192 с.
3. Варфоломеев А.А., Синегибская А.Д., Гоготов А.Ф., Гизетдинова Н.А. Фенолоформальдегидные смолы, модифицированные лигнинами. Братск, 2012. 272 с.
4. Marcovich N.E., Reboredo M.M., Aranguren M.I. Sawdust modification: Maleic anhydride chemical treatment // Holz Als Roh-und Werkstoff. 1996. Vol. 54, issue 3. Pp. 189–193.
5. Hil C.A.S., Papadopoulos A.N. The pyridine-catalysed acylation of pine sapwood and phenolic model compounds with carboxylic acid anhydrides. Determination of activation energies and entropy of activation // Holzforschung. 2002. Vol. 56, issue 2. Pp. 150–156. DOI: 10.1515/HF.2002.025
6. Doczekalska B., Bartkowiak M., Zakrzewski R. Esterification of willow wood with cyclic acid anhydrides // Wood research. 2014. Vol. 59, issue 1. Pp. 85–96.
7. Vaidya A.A., Gaugler M., Smith D.A. Green route to modification of wood waste, cellulose and hemicellulose using reactive extrusion // Carbohydrate Polymers. 2016. Vol. 136. Pp. 1238–1250. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.10.033>.
8. Катраков И.Б., Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Голятин П.С. Различные связующие для получения полимерных композиций на основе древесины сосны // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы VI Всероссийской конференции. Барнаул, 2014. С. 366–368.
9. Kudahettige-Nilsson R., Ullsten H., Henriksson G. Plastic composites made from glycerol, citric acid, and forest components // BioResources. 2018. Vol. 13, N3. Pp. 6600–6612.
10. Tham W., Wahit M., Abdul Kadir M., Wong Tuck Whye, Hassan O. Polyol-based biodegradable polyesters: a short review // Reviews in Chemical Engineering. 2015. Vol. 32, N2. Pp. 201–221. Doi:10.1515/revce-2015-0035.
11. Патент 2381244 (РФ). Пресс-масса, способ ее получения и способ получения плитных материалов на ее основе / Катраков И.Б., Базарнова Н.Г., Маркин В.И. / 2009.
12. Катраков И.Б., Маркин В.И., Базарнова Н.Г. Получение пресс-масс и плитных материалов на основе кавитированного растительного сырья // Известия Алтайского государственного университета. Серия Биологические науки. Науки о земле. Химия. 2014. N3-1. С. 204–208.
13. Патент 2202743 (РФ). Роторный гидроударный насос-теплогенератор / А.Д. Петраков, С.М. Радченко, О.П. Яковлев. 2001.
14. Патент 2656067 (РФ). Способ получения плитных материалов на основе кавитированного растительного сырья и синтетических связующих / И.Б. Катраков, В.И. Маркин. 2018.
15. ГОСТ 10635-88. Плиты древесностружечные. Методы определения предела прочности и модуля упругости при изгибе. М., 1988. 16 с.
16. ГОСТ 10634-88. Плиты древесностружечные. Метод определения физических свойств. М., 1988. 16 с.
17. Щербаков А.С., Гамова И.А., Мельникова Л.В. Технология композиционных древесных материалов: учебное пособие для вузов. М., 1992. 192 с.
18. Гравитис Я.А. Теоретические и прикладные аспекты метода взрывного автогидролиза растительной биомассы: (Обзор) // Химия древесины. 1987. №5. С. 3–21.
19. Болобова А.В., Аскадский А.А., Кондращенко В.И., Рабинович М.Л. Теоретические основы биотехнологии древесных композитов: в 2 кн. Кн. II: Ферменты, модели, процессы. М., 2002. 343 с.
20. Синицын А.П., Гусаков А.В., Черноглазов В.М. Биоконверсия лигноцеллюлозных материалов. М., 1995. 224 с.

Поступило в редакцию 1 апреля 2018 г.

После переработки 30 мая 2018 г.

Для цитирования: Катраков И.Б., Маркин В.И., Колосов П.В. Бифункциональные синтетические связующие как альтернатива бесформальдегидного производства древесных плитных материалов // Химия растительного сырья. 2018. №3. С. 251–260. DOI: 10.14258/jcprm.2018034338.

Katrakov I.B.*, Markin V.I., Kolosov P.V. BIFUNCTIONAL SYNTHETIC BINDINGS AS ALTERNATIVE FOR THE BEZFORMALDEHYDE PRODUCTION OF WOOD PLATE MATERIALS

Altai State University, Lenina av, 61, Barnaul, 656049 (Russia), e-mail: kib-22@yandex.ru

The paper presents the results of experiments on the production of wood board materials without the use of formaldehyde-containing resins. As the initial samples used sawdust of pine wood without and using cavitation pretreatment in a neutral medium. Bifunctional synthetic substances were selected as binders: phthalic and maleic acids and their anhydrides, glycols-ethylene glycol and butanediol-1,4, as well as equimolar two-component mixtures based on them with a concentration of 5–15%. The resulting presses were hot-formed at a temperature of 160 °C and a pressure of 10 MPa. As a result of the experiment, wood-based board materials of medium density with bending strength 11.0–46.0 MPa, water absorption for 24 hours – 1–15% and swelling in thickness over 24 hours – 3–100% are obtained. The most beneficial is the use of a 5% concentration of binders satisfying the standard. Cavitated pre-treatment of plant raw materials allows to increase the strength characteristics by 1.3 times. Samples with the best physico-mechanical indexes are obtained when maleic acid and its anhydride are used as a binder and their mixtures with glycols. In IR spectroscopy it was determined that the main bonds forming the mesh structure of plate materials are ester ones.

Thus, under the selected molding conditions, plate-free plate materials based on bifunctional synthetic binders with high environmental and physico-mechanical properties are obtained.

Key words: wood plate materials, medium density plate materials, bifunctional binders, formaldehyde-free technologies, cavitation.

References

1. Katrakov I.B. *Drevesnyye kompozitsionnyye materialy bez sinteticheskikh svyazuyushchikh*. [Wood composite materials without synthetic binders]. Barnaul, 2012, 164 p. (in Russ.).
2. Leonovich A.A. *Fiziko-khimicheskiye osnovy obrazovaniya drevesnykh plit*. [Physico-chemical basis for the formation of wood plates]. St. Petersburg, 2003, 192 p. (in Russ.).
3. Varfolomeyev A.A., Sinigibskaya A.D., Gogotov A.F., Gizetdinova N.A. *Fenoloformal'degidnyye smoly, modifitsirovannyye ligninam* [Phenol-formaldehyde resins, modified by lignins]. Bratsk, 2012, 272 p. (in Russ.).
4. Marcovich N.E., Reboredo M.M., Aranguren M.I. *Holz Als Roh-und Werkstoff*, 1996, vol. 54, issue 3, pp. 189–193.
5. Hil C.A.S., Papadopoulos A.N. *Holzforschung*, 2002, vol. 56, issue 2, pp. 150–156. DOI: 10.1515/HF.2002.025.
6. Doczekalska B., Bartkowiak M., Zakrzewski R. *Wood research*, 2014, vol. 59, issue 1, pp. 85–96.
7. Vaidya A.A., Gaugler M., Smith D.A. *Carbohydrate Polymers*, 2016, vol. 136, pp. 1238–1250. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.10.033>.
8. Katrakov I.B., Markin V.I., Bazarnova N.G., Golyatin P.S. *Novyye dostizheniya v khimii i khimicheskoy tekhnologii rastitel'nogo syr'ya : materialy VI Vserossiyskoy konferentsii*. [New achievements in chemistry and chemical technology of plant raw materials: materials of the VI All-Russian Conference]. Barnaul, 2014, pp. 366–368. (in Russ.).
9. Kudahettige-Nilsson R., Ullsten H., Henriksson G. *BioResources*, 2018, vol. 13, no. 3, pp. 6600–6612.
10. Tham W., Wahit M., Abdul Kadir M., Wong Tuck Whye, Hassan O. *Reviews in Chemical Engineering*, 2015, vol. 32, no. 2, pp. 201–221. Doi: 10.1515/revce-2015-0035.
11. Patent 2381244 (RU). 2009. (in Russ.).
12. Katrakov I.B., Markin V.I., Bazarnova N.G. *Izvestiya Altayskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya Biologicheskoye nauki. Nauki o zemle. Khimiya*, 2014, no. 3-1, pp. 204–208. (in Russ.).
13. Patent 2202743 (RU). 2001. (in Russ.).
14. Patent 2656067 (RU). 2018 (in Russ.).
15. *GOST 10635-88. Plity drevesnostruzhechnyye. Metody opredeleniya predela prochnosti i modulya uprugosti pri izgibe*. [State standard 10635-88. Divided chipboards. Methods for determining the ultimate strength and modulus of elasticity in bending]. Moscow, 1988, 16 p. (in Russ.).
16. *GOST 10634-88. Plity drevesnostruzhechnyye. Metod opredeleniya fizicheskikh svoystv*. [State standard 10634-88. Divided chipboards. Method for determining physical properties.]. Moscow, 1988, 16 p. (in Russ.).
17. Shcherbakov A.S., Gamova I.A., Mel'nikova L.V. *Tekhnologiya kompozitsionnykh drevesnykh materialov*. [Technology of composite wood materials]. Moscow, 1992, 192 p. (in Russ.).
18. Gravitis YA.A. *Khimiya drevesiny*, 1987, no. 5, pp. 3–21. (in Russ.).
19. Bolobova A.V., Askadskiy A.A., Kondrashchenko V.I., Rabinovich M.L. *Teoreticheskiye osnovy biotekhnologii drevesnykh kompozitov: V 2-kh kn. Kn. II: Fermenty, modeli, protsessy*. [Theoretical foundations of biotechnology of wood composites: In 2 books. Book. II: Enzymes, models, processes]. Moscow, 2002, 343 p. (in Russ.).
20. Sinitsyn A.P., Gusakov A.V., Chernoglazov V.M. *Biokonversiya lignotsellyuloznykh materialov*. [Bioconversion of lignocellulosic materials]. Moscow, 1995, 224 p. (in Russ.).

Received April 1, 2018

Revised May 30, 2018

For citing: Katrakov I.B., Markin V.I., Kolosov P.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2018, no. 3, pp. 251–260. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2018034338.

* Corresponding author.