

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В КАЧЕСТВЕ СВЯЗУЮЩЕГО

Кулаева Л.А. – студент, Князева Н.В. – аспирант, Коньшин В.В. – к.х.н., доцент
Алтайский государственный технический университет (г.Барнаул)

Производство древесных композиционных материалов является сравнительно новой и динамично развивающейся отраслью химической переработки древесины. Возникла эта отрасль в связи с дефицитом и ростом стоимости лесоматериалов, а также стремлением максимально использовать отходы древесины. Наравне с другими мероприятиями по сокращению отходов переработки древесины начались работы, в первую очередь за рубежом, по получению из древесных отходов полноценных заменителей древесины. Необходимой предпосылкой для широкомасштабного промышленного освоения процессов производства древесных композиционных материалов (плит и пластиков) явилось развитие химии вообще и химии древесины и синтетических полимеров в особенности [1].

В настоящее время для получения композиционных материалов в качестве связующих веществ в основном используют терморезактивные фенол- и карбамидоформальдегидные смолы. Применяемые смолы токсичны и с течением времени выделяют пары фенола и формальдегида. Это создает трудности применения плитных материалов в строительстве и повышает актуальность проблемы поиска новых связующих веществ.

В последние годы началось широкое применение термопластичных полимеров в качестве матриц для волокнистых полимерных композиционных материалов. К достоинствам термопластов следует отнести: высокую пластичность, возможность вторичной переработки, нетоксичность и другие [2].

Данная работа заключается в получении термопластичного связующего для композиционных материалов на основе сложных эфиров целлюлозы. В настоящее время наметились тенденции по исследованию процессов получения эфиров целлюлозы непосредственно из растительного сырья, минуя стадию выделения целлюлозы, и по химическому модифицированию растительного сырья без предварительного разделения его на отдельные компоненты [3].

Одной из методик является этерификация основных компонентов древесины системой “тионилхлорид (ТХ)- оксикислота - трифторуксусная кислота (ТФУК)”. С целью получения пластичных биodeградируемых материалов осуществлено высаживание полученных продуктов в изопропиловый спирт.

В качестве неводного растворителя целлюлозы в настоящее время большое значение приобретает ТФУК. Основным достоинством ТФУК является то, что она в процессе ацилирования целлюлозы и целлюлозосодержащего сырья может использоваться как активирующий агент [4-6], катализатор [7,8] и реакционная среда. Получаемые в среде ТФУК производные целлюлозы обладают хорошими эксплуатационными свойствами.

Хорошая растворимость целлюлозы в ТФУК позволяет использовать этот органический растворитель для реакций с участием древесного комплекса, что в свою очередь позволяет проводить процесс ацилирования древесного комплекса в гомогенной среде.

Для исследований использовали измельченную древесину осины, просеянную на ситах и отобранную с фракцией 0,40-0,75мм. Удаление экстрактивных веществ проводили в аппарате Сокслета спиртобензольной смесью (соотношение 1:1 по объему по методике приведенной в работе [9]) в течении 8 часов. Для удаления гемицеллюлоз древесины опилки подвергали предгидролизу 0,5%-ным раствором H_2SO_4 (модуль 1:50). Полученный лигноцеллюлозный материал (ЛЦМ) перед ацилированием выдерживали в эксикаторе над $CaCl_2$ в течение недели.

Синтез проводился в круглодонной колбе, снабженной механической мешалкой, форштосом и обратным холодильником. В колбу помещали рассчитанное количество опилок

древесины осины, и заливали предварительно приготовленной ацилирующей смесью, состоящей из оксикислоты, ТФУК и ТХ (схема 1) и термостатировали в течении 6 часов.

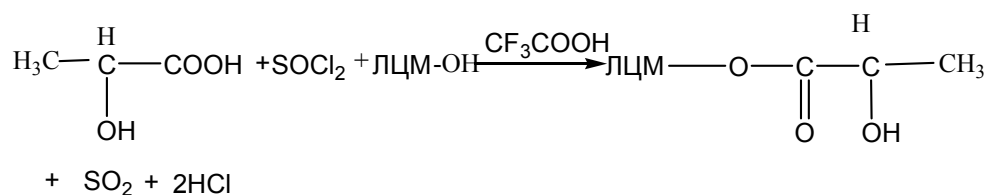


Схема 1 - Ацилирование ЛЦМ смесью: «тионилхлорид – алифатическая оксикислота –ТФУК».

Химический анализ показал следующие результаты: выход сложного эфира целлюлозы с молочной кислотой – 86 %, содержание связанной оксикислоты – 28,4 %, количество лигнина в продукте 3%.

Метод ИК-спектроскопии свидетельствует, что продукты реакции, полученные по схеме являются сложными эфирами целлюлозы с алифатическими оксикислотами.

Список литературы

1. Новый справочник химика и технолога. Сырьё и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч.П. – СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2007. – 1142 с.
2. Щербаков А.С., Мельникова Л.В., Гамова И.А. Технология древесных композиционных материалов. - М.: Экология, 1992.
3. Н.Г. Базарнова, В.И. Маркин, Е.В. Калюта, И.В. Микушина, И.Б. Катраков Химические превращения целлюлозы в составе растительного сырья // ХИМИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ. 2005. №3. С.75–84.
4. Ревельская Л.Г., Хрипунов А.К., Пуркина А.В., Кленкова Н.И., Борисова Т.И. К изучению процесса ацилирования целлюлозы в среде ТФУК и её ангидрида // Химия древесины.-1980.-№ 4.-с. 32-36.
5. Крестов Г.А., Мясоедова В.В., Алексеева О.В. Вязкостные свойства растворов целлюлозы и триацетатов целлюлозы в смесях трифторуксусной кислоты с хлороформом при 288-308 К // Химия древесины.-1987.-№ 1.-с. 48-51.
6. Мясоедова В.В., Крестов Г.А., Алексеева О.В., Белов С.Е. Жидкокристаллическое состояние неводных растворов триацетилцеллюлозы и сохранение мезоморфных структур в плёнках // Химия древесины.-1988.-№ 6.-с. 15-19.
7. Хрипунов А.К., Козьмина, О.П., Штенникова И.Н. и др. Эфиры целлюлозы и жирноароматических кислот // Журнал прикладной химии.-1970.-т. 43.-№ 11.-с. 2581-2583.
8. Салин Б.Н., Чемерис М.М. Механизм реакции ацилирования целлюлозы в среде трифторуксусной кислоты // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология.- 1999.-вып. 5.-с. 16-20.
9. Мусько Н.П., Чемерис М.М., Химический анализ древесины: Методические указания по химии древесины. Алт.гос.техн. ун-т им. И.И. Ползунова.-Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2004.-с.36

ПЕРСПЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ПЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Осипенко А.С. – студент, Беушева О.С. – к.т.н., доцент

Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

В настоящее время плитные материалы получают на основе фенолформальдегидных смол. Олигомеры вступают в реакцию поликонденсации согласно схеме 1:

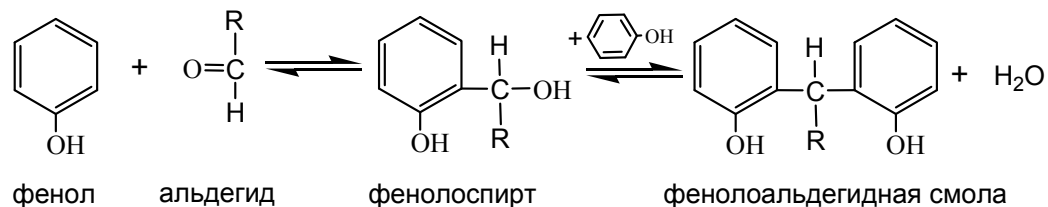


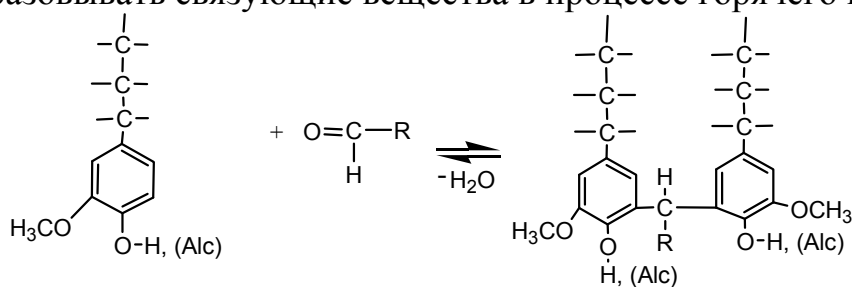
Схема 1 - Реакция образования фенолоформальдегидных связующих.

Как видно из приведенной схемы для протекания реакции поликонденсации необходимо присутствие веществ, содержащих редуцирующие группы и фенилпропановое звено. Известно, что основные компоненты древесины такой природой и обладают. Тем не менее, из исходной древесины, без добавления связующих веществ, не удастся отпрессовать плитный материал. Причиной этого может быть низкое содержание редуцирующих веществ в исходной древесине или недоступность фенилпропановой составляющей. То есть, необходима активация древесины.

В связи, с чем целью данной работы явилось изучение влияния процесса активации древесины лиственницы на свойства плитных материалов.

Для активации компонентов древесины нами был выбран метод взрывного автогидролиза. В качестве исходного сырья для производства плит использовалась щепка древесины лиственницы Сибирской – отходы после выделения из нее биологически активных веществ.

В результате взрывного автогидролиза в древесине происходит гидролиз легкогидролизуемых полисахаридов до водорастворимого состояния и частичная деструкция лигнина, т.е. образуются компоненты, способные образовывать связующие вещества в процессе горячего прессования (схема 2).



ФПЕ лигнина

Где R – C₄H₅(OH)₄, C₅H₇(OH)₅

Схема 2– Реакция образования связующих веществ из продуктов взрывного автогидролиза древесины

Полученные экспериментальные данные представлены в таблице 1.

Изучение прочности плитных материалов, полученных из гидротермически обработанной в различных условиях древесины лиственницы, показало, что прочность зависит от содержания редуцирующих веществ. Максимальной

прочностью обладают плиты, содержащие максимальное количество водорастворимых редуцирующих веществ (табл. 1, оп.2).

Таблица 1 – Влияние параметров взрывного автогидролиза на поведение компонентов древесины лиственницы и прочностные свойства плит

№ опыта	Условия ВАГ		Количество РВ в пресс-массе после ВАГ, %	Количество РВ участвующих в образовании связующих веществ, %	Прочность при изгибе, МПа	Плотность, кг/м ³
	T, °С	τ, мин.				
1	220	2	6,5	5,2	21,2	1072
2	220	10	15,4	8,0	41,0	1247
3	220	20	12,4	5,7	23,6	1243
4	220	30	9,6	3,5	17,0	1198
5	200	2	5,2	0,8	12,2	953
6	200	10	10,3	3,8	13,8	1069
7	200	20	12,1	6,7	20,6	1139
8	200	30	11,0	5,6	19,6	1134
9	180	2	3,8	0,2	3,2	862
10	180	10	10,5	1,7	5,4	902
11	180	20	12,7	3,2	11,7	987
12	180	30	15,3	5,2	15,6	1132
13	220	10 (экстр.)	0	0	2,8	762
14	220	10 (отжат.)	8,0	3,8	16,1	1064
15	Искусственно введены моносахариды		15,4	1,2	7,3	973

• Условия прессования: давление прессования - 5,2 МПа, температура прессования – 140 °С.

Анализ плитного материала на остаточное содержание редуцирующих веществ показал, что в реакцию конденсации вступают не все редуцирующие вещества. При получении материала с максимальной прочностью в реакции участвует только 8 % редуцирующих веществ из имеющихся 15 %.

Технология изготовления плит предполагает использование для прессования воздушно-сухой древесины. Поэтому стадия сушки в процессе подготовки пресс – массы для прессования является обязательной и наиболее продолжительной. В зависимости от условий сушка может длиться несколько дней. Это увеличивает цикл производства плитного материала, что с экономической точки зрения снижает время окупаемости проекта. Сокращение сушки снизит простои в производстве плит. Эффект ускорения планировалось достигнуть отжимом массы на фильтре. Отжим проводили до содержания редуцирующих веществ 8,0 %, т.е. до количества участвующего в реакции конденсации при получении наиболее прочного плитного материала (табл. 1, оп.2). Прочность полученного материала резко упала. Поскольку прочностные свойства плитного материала напрямую зависят от количества образовавшихся сшивок, то очевидно что уменьшение содержания редуцирующих веществ в реакционной массе, снижает вероятность участия их в реакции конденсации и, понижает прочностные свойства плит.

Изучение свойств плитного материала, изготовленного из пресс-массы в которой искусственно увеличено количество редуцирующих веществ до 15,4 % путем введения

моносахаридов в исходную древесину показало, что получаются плиты с низкой прочностью. Очевидно, в этом случае конденсация идет на поверхности древесных частиц, а в объеме реакция по-прежнему невозможна за счет низкой доступности фенольных структур (табл. 1, оп.15).

Непрочные плиты получают так же из пресс-масс, содержащих разволокненную щепу, а следовательно и доступные ФПС, но из которой удалены водорастворимые РВ, а имеются только концевые редуцирующие группы (табл. 1, оп. 13). Из проделанных опытов можно сделать вывод, что для получения прочных плитных материалов пресс-масса должна содержать водорастворимые редуцирующие вещества с достаточной концентрацией и разволокненную древесную массу с доступными фенилпропановыми звеньями, что достигается в процессе ВАГ.

ВЫБОР ОСАДИТЕЛЯ ДЛЯ АЦИЛИРОВАНИЯ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ МИНДАЛЬНОЙ КИСЛОТОЙ

Шелепова В.В. – студент, Князева Н.В. – аспирант, Коньшин В.В. – к.х.н., доцент
Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

В настоящее время одним из приоритетных направлений в научно-исследовательской и производственной деятельности является разработка комплексных методов переработки лесных ресурсов. Одним из таких методов является ацилирование основных компонентов древесины (лигнина и целлюлозы) системой «тионилхлорид – карбоновая кислота». С целью получения пластичных биodeградируемых материалов нами впервые осуществлена обработка основных компонентов древесины системой «тионилхлорид (ТХ)– миндальная кислота – трифторуксусная кислота (ТФУК)».

ТФУК приобретает все большее значение в качестве неводного растворителя целлюлозы. Основным достоинством ТФУК является возможность ее использования в процессе ацилирования целлюлозосодержащего сырья как активирующего агента [1-3], катализатора [4, 5] и реакционной среды.

Для исследований использовали предварительно предгидролизированные и проэкстрагированные опилки древесины осины фракцией 0,40-0,75мм (лигноцеллюлозный материал – ЛЦМ). Схема ацилирования ЛЦМ может быть представлена следующим образом:

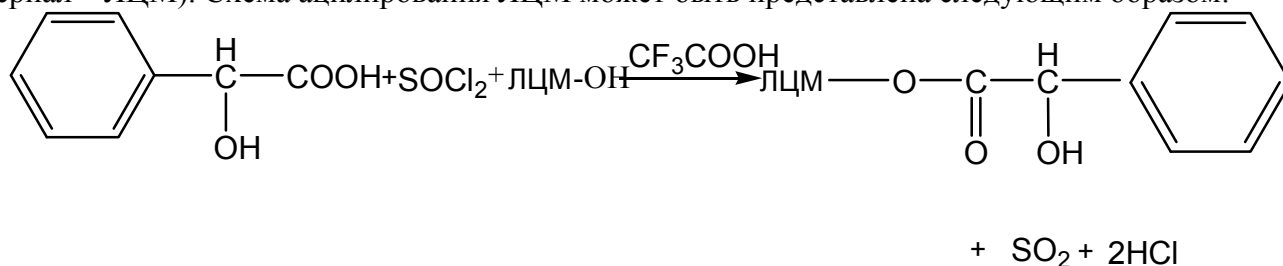


Схема 1 – Ацилирование ЛЦМ смесью «ТХ – миндальная кислота - ТФУК».

Для полученных продуктов определяли выход (в % от исходной навески), содержание связанной миндальной кислоты, количество прореагировавших ОН-групп в ЛЦМ и содержание остаточного лигнина в продукте. Количество прореагировавших ОН-групп ЛЦМ рассчитывали по методике, приведенной в работе [6]. Результаты представлены в таблице 1.

Из полученных результатов следует, что наибольшее количество прореагировавших ОН-групп в ацилированных ЛЦМ смесью «миндальная кислота – тионилхлорид – трифторуксусная кислота» наблюдается для продуктов, высаженных в воду и ацетон. При этом выход продуктов ацилирования выше при использовании в качестве осадителей воды и изопропилового спирта.

Таблица 1 – Влияние осадителя на характеристики ацилированных ЛЦМ миндальной кислотой.

Осадитель	Вода	Этиловый спирт	Изопропиловый спирт	Ацетон
Выход, %	94	74	95	85
Количество прореагировавших ОН-групп в ЛЦМ, %	6,2	3,0	4,4	5,9
Содержание связанной оксикислоты, %	37,2	22,1	29,4	36,2
Количество лигнина в продукте, %	5,86	1,0	3,46	5,17

Условия проведения реакции ацилирования: температура реакции – 30 °С, продолжительность процесса – 3 часов.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что оптимальным осадителем для продуктов реакции ЛЦМ со смесью “тионилхлорид - миндальная кислота - трифторуксусная кислота” является вода.

Список литературы:

1. Ревельская Л.Г., Хрипунов А.К., Пуркина А.В., Кленкова Н.И., Борисова Т.И. К изучению процесса ацилирования целлюлозы в среде ТФУК и её ангидрида // Химия древесины.-1980.-№ 4.-с. 32-36.
2. Крестов Г.А., Мясоедова В.В., Алексеева О.В. Вязкостные свойства растворов целлюлозы и триацетатов целлюлозы в смесях трифторуксусной кислоты с хлороформом при 288-308 К // Химия древесины.-1987.-№ 1.-с. 48-51.
3. Мясоедова В.В., Крестов Г.А., Алексеева О.В., Белов С.Е. Жидкокристаллическое состояние неводных растворов триацетилцеллюлозы и сохранение мезоморфных структур в плёнках // Химия древесины.-1988.-№ 6.-с. 15-19.
4. Хрипунов А.К., Козьмина, О.П., Штенникова И.Н. и др. Эфиры целлюлозы и жирноароматических кислот // Журнал прикладной химии.-1970.-т. 43.-№ 11.-с. 2581-2583.
5. Салин Б.Н., Чемерис М.М. Механизм реакции ацилирования целлюлозы в среде трифторуксусной кислоты // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология.-1999.-вып. 5.-с. 16-20.
6. Беушев А.А., Коньшин В.В., Чемерис Н.А., Чемерис М.М. Исследование продуктов взаимодействия лигноцеллюлозных материалов с ацилирующими системами: «аминоуксусная кислота – тионилхлорид» и «аминоуксусная кислота – уксусный ангидрид» // Ползуновский вестник, 2004, № 4, с. 34-36.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СИЛИЛИРОВАНИЯ КОРЫ БЕРЕЗЫ ДИХЛОРМЕТИЛВИНИЛСИЛАНОМ.

Ширяев Д. В. – студент, Комарова Н. Г. –к.х.н., доцент
Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

Древесина березы является плохим строительным материалом вследствие ее низкой устойчивости к микроорганизмам, поэтому основное применение находит лишь в производстве ДСП [1]. Крупнотоннажным отходом данного производства является кора. Основным методом её утилизации – сжигание. После присоединения Российской Федерации к Киотскому протоколу утилизация коры прежним методом стала недопустимой, из-за выделения продуктов неполного сгорания, выбросы которых ограничиваются принятым протоколом. Возникла необходимость поиска альтернативных путей решения данной проблемы. Одним из предлагаемых нами методов является химическое модифицирование коры берёзы путем введения в ее состав кремния на молекулярном уровне. Данная процедура должна обеспечить коре, как материалу, улучшенные эксплуатационные свойства: гидрофобность, атмосфероустойчивость, стойкость к действию микроорганизмов[2].

Модифицирование производилось дихлорметилвинилсиланом по двум методам:

Первый метод

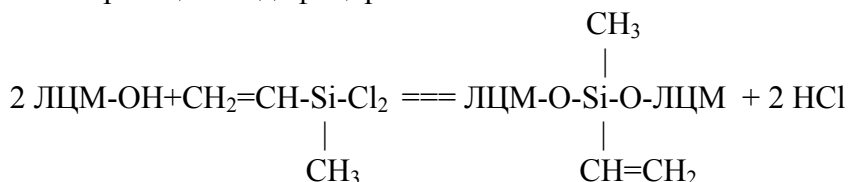
1. Измельчение коры березы.
- 2 Фракционирование на ситах от 0,36мм до 1,25 мм
- 3 Экстракция в аппарате Сокслета
- 4 Предгидролиз [3]
- 5 Модифицирование дихлорметилвинилсиланом
- 6 Качественный и количественный анализ на кремний, определение зольности

Второй метод

1. Измельчение коры березы.
 - 2 Фракционирование на ситах от 0,36мм до 1,25 мм
 - 3 Взрывной автогидролиз
 - 4 Модификация дихлорметилвинилсиланом
 - 5 Качественный и количественный анализ на кремний, определение зольности
- Силилирование коры березы дихлорметилвинилсиланом.

Навеску опилок помещали в двугорлую колбу, снабженную обратным холодильником и вводом азота. Систему заполняли азотом. Модифицирование проводили дихлорметилвинилсиланом в присутствии пиридина в среде толуола при непрерывном барботировании азота через реакционную смесь на масляной бане при определенной температуре в течение определенного времени. Продукты высаживали в петролейный эфир, отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали петролейным эфиром, подсушивали, промывку завершали водой.

Схема реакции модифицирования:



Результаты модифицирования занесены в таблицы 1, 2.

Таблица 1 – Влияние продолжительности и температуры на увеличение зольности в % в предгидрализованной коре березы.

Время силилирования, час	Температура силилирования, °С				
	40	50	60	70	80
2	8,94	7,09	7,00	6,80	4,82
4	6,15	7,76	7,12	8,46	9,59
6	9,18	7,98	7,06	6,40	8,12
8	6,76	10,36	8,50	8,38	7,65

Таблица 2 – Влияние продолжительности и температуры на увеличение зольности в % в взорванной коре березы.

Время силилирования, час	Температура силилирования, °С				
	40	50	60	70	80
2	10,56	7,77	6,67	5,51	10,45
4	14,32	10,24	7,85	9,71	9,31
6	10,73	9,14	8,44	11,71	8,62
8	13,15	12,73	8,32	11,33	10,71

Анализ данных показал, что наибольший прирост зольности достигнут при силилировании коры березы (условия: 40 °С, продолжительность 4 часа), подвергнутой взрывному автогидролизу. Второй метод физико-химического модифицирования коры березы данных условиях может быть рекомендован как оптимальный, так как позволяет ввести в состав коры наибольшее количество кремния. Качественный анализ подтвердил присоединение дихлорметилвинилсилана по гидроксильным группам основных компонентов коры.

Применение дихлорметилвинилсилана, имеющего в своем составе винильную группу, в качестве модифицирующего агента позволяет получать продукт, который может быть использован в качестве связующего, так и в качестве сырья в производстве плитных материалов без использования других синтетических связующих.

Введение кремния в состав коры на химическом уровне реализуем и может применяться для улучшения эксплуатационных свойств материалов, изготовленных с применением модифицированной коры.

Список литературы:

- 1 Азаров В.И. Химия древесины и синтетических полимеров/ В. И. Азаров, А.В. Буров, А.в. Оболенская учебник для вузов.-СПб.: СПбЛТА, 1999. - 628 с.
- 2 Покровская Е. Н. Химико-физические основы увеличения долговечности древесины/ Е. Н. Покровская.- М.: изд-во АСВ, 2003. - 104 с.
- 3 Оболенская А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы/ А. В. Оболенская, З.П. Ельницкая, А.А. Леонович. – М.: Экология, 1991. -320 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ ИОННОГО ОБМЕНА НА АКТИВНОМ УГЛЕ, ПОЛУЧЕННОМ В ТРУБЧАТОМ РЕАКТОРЕ В ТОКЕ ВОЗДУХА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Соколов С.А. – студент, Карчевский Д.Ф. – аспирант
Алтайский государственный технический университет

В промышленности, жилищно-коммунальном хозяйстве и в быту используют методы очистки с применением ионного обмена. Кроме того, методы ионного обмена используют для извлечения различных ионов из смесей.

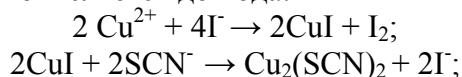
Для исследования были взяты образцы активных углей, полученных при концентрациях фосфорной кислоты в исходном древесном сырье 2, 4 и 6 %. Угли были отмыты от остатков фосфорной кислоты раствором щелочи, при этом фосфорная кислота удаляется в виде фосфатов. Щелочь отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции воды после промывки. После этого уголь высушивали.

В качестве модельных смесей для определения селективности были взяты пары катионов Cu^{2+} - Ca^{2+} и Fe^{3+} - Ca^{2+} .

В коническую колбу помещали 0,5 г исследуемого угля и добавляли 50 мл $\approx 0,1$ Н раствора хлорида кальция и 50 мл $\approx 0,1$ Н раствора сульфата меди, или 50 мл $\approx 0,1$ Н предварительно подкисленного соляной кислотой раствора хлорида железа III. Колбу выдерживали в течение трех часов при перемешивании.

Определение содержания ионов кальция в растворе после взаимодействия с углем проводили комплексометрически. В случае второго катиона в растворе Cu^{2+} вначале осаждали медь раствором сульфида натрия в виде сульфида меди CuS , после чего определяли Ca^{2+} с индикатором хром темно синим. В случае второго катиона в растворе Fe^{3+} вначале осаждали железо раствором щелочи в виде гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_3$, после чего определяли Ca^{2+} с индикатором хром темно синим.

Определение меди проводили йодометрически, при этом к аликвоте раствора после взаимодействия с углем прибавляли концентрированный раствор иодида калия с роданидом аммония, при этом медь восстанавливается с образованием малорастворимого CuI , далее – образует $\text{Cu}_2(\text{SCN})_2$, а иодид ион окисляется до иода:



Выделившийся иод оттитровывают тиосульфатом.

Определение концентрации ионов железа в растворе после взаимодействия с углем проводили фотометрически с сульфосалициловой кислотой по методике, описанной в ГОСТ 4011-72.

Величину относительной селективности рассчитывали по формуле:

$$S = \frac{\eta_1 \cdot C_2}{\eta_2 \cdot C_1};$$

где η_1 и η_2 – это количества ионов, поглощенных углем;

C_1 и C_2 – равновесные молярные концентрации ионов.

Показатели селективности для данных пар ионов представлены в таблице:

Пара ионов	Концентрация фосфорной кислоты		
	2 %	4 %	6 %
$\text{Cu}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$	1,2	3,3	5,6
$\text{Fe}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$	1,9	6,1	6,7

По полученным данным можно сделать вывод об увеличении селективности ионного обмена с увеличением концентрации фосфорной кислоты в исходных опилках.

Список литературы

1. Заявка на изобретение 2006128119/15 (030548)

2. ГОСТ 4011-72 Вода питьевая. Метод измерения массовой концентрации общего железа
3. Кольшшин Д.А., Михайлова К.К. Активные угли: Л., Химия, 1972.-57с.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КОМПЛЕКСНОГО АКТИВАТОРА НА КИНЕТИКУ ВУЛКАНИЗАЦИИ РЕЗИН

Василиади Ю.Г. – студент, Пантелеева Н.Л. – к.х.н., доцент

Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова (г. Барнаул)

Вулканизация – технологический процесс превращения пластичных каучука или «сырой» резиновой смеси в эластичную резину – материал, обладающий в достаточно широкой температурной области в основном высокоэластическими свойствами и необходимыми эксплуатационными характеристиками. С химической точки зрения вулканизация представляет собой образование из цепных макромолекул каучука трехмерной пространственной сетки. В последнее время показано, что эффект вулканизации достигается в результате соединения цепей каучука друг с другом не только ковалентными химическими, но также ионными, водородными, адсорбционными или даже обычными ван-дер-ваальсовыми связями [1].

Основным агентом вулканизации диеновых каучуков являются серно-ускорительные системы. Для наиболее эффективного использования органических ускорителей требуется одновременное применение неорганических и (или) органических активаторов. Основным неорганическим активатором является окись цинка, однако оксиды свинца и магния также имеют определенное применение. Из числа органических активаторов прежде всего следует назвать жирные кислоты (стеариновая, пальмитиновая, лауриновая), слабые амины, их соли, а также многоатомные спирты и аминспирты (этиленгликоль, моно-, ди- и триэтанолламин), смесь этиленгликоля и стеарата аммония.

Активаторы значительно повышают эффективность процесса вулканизации. Относительно небольшие добавки их к смеси приводят к значительному повышению степени вулканизации и уменьшению степени сульфидности поперечных связей. Практически во многих случаях в отсутствие активаторов вулканизация не идет.

Влияние активаторов на структуру вулканизатов и соответственно на физические, механические и эксплуатационные свойства вулканизатов разнообразно. Характер действия активаторов зависит от типа каучука, примененных ускорителей, наполнителей и температуры вулканизации [1, 2].

При оценке роли активаторов вулканизации необходимо учитывать явления адсорбции и хемосорбции на поверхности оксидов, солюбилизации серы и ускорителей в мицеллах жирных кислот или других поверхностно-активных веществ [4]. Предполагается, что в результате сорбции подвесок на поверхности частиц оксидов облегчается их взаимодействие с образованием поперечных связей [3]. Широкое применение оксида цинка как активатора серных вулканизирующих систем связано с его особой чувствительностью к локализации на его поверхности реакций вулканизирующих агентов и ускорителей, облегчающихся хемосорбцией [4].

Система каучук-сера-ускоритель-оксид цинка может быть еще дополнительно активирована добавкой жирных кислот, например, стеариновой. Из ускорителя, серы, окиси цинка и жирной кислоты образуется комплекс, который, собственно, и является ускоряющим агентом.

Критическая концентрация мицеллообразования стеарата цинка очень мала и практически во всех случаях он находится в резиновой смеси в составе мицелл, в ядре которых концентрируются сера и ускорители [3]. Химические реакции в этом случае локализуются в микрообъемах системы, и их можно описывать в рамках представлений о

топoхимических реакциях [5]. Благодаря концентрированию серы и ускорителей в ядре мицелл выход действительных агентов вулканизации (ДАВ) на первой стадии повышается, а побочные реакции самой серы и ускорителя с каучуком подавляются.

Однако роль поверхностно-активных веществ не ограничивается концентрационным эффектом. Активность ионогенных ПАВ (как анионактивных, так и катионактивных) выше в результате проявления эффектов мицеллярного катализа. Они связаны с образованием координационных или даже химических связей между действительными агентами вулканизации и полярными группами молекул поверхностно-активных веществ и ускорением, вследствие этого, реакций ДАВ с каучуком [3].

Уровень цен на оксид цинка в России в последнее время резко возрос и практически приблизился к мировому. В этой связи возникла необходимость разработки заменителя оксида цинка, более доступного по цене, но не уступающего ему по эффективности активирующего действия. Таким образом, основной целью разработок новых активаторов-заменителей оксида цинка явилось снижение стоимости резиновых смесей за счет уменьшения дозировки или полной замены оксида цинка в их составе, а также оптимизация процесса вулканизации (так как активаторы участвуют во всех стадиях процесса образования поперечных связей в присутствии серы и ускорителей вулканизации). Ведущим направлением в этой области в настоящее время выступает поиск и получение новых активаторов комплексного характера.

Основной задачей работы явилось изучение нового комплексного активирующего агента АВЦ: физико-химических показателей его, влияние его на пласто-эластические показатели резиновых смесей, физико-механические и динамические свойства резин. Для изготовления агента применяют следующие материалы: стеарат кальция, стеарат цинка, масло ПН-6ш, белила цинковые.

Изучение структурных параметров вулканизационной сетки резин проводили с помощью золь-гель анализа, а кинетических характеристик, показывающих степень и характер участия и поведения агента АВЦ в процессе вулканизации – с помощью метода виброреометрии на реометре Монсанто.

В качестве объектов исследования выбраны: резиновая смесь, предназначенная для протектора всесезонных легковых шин и обкладочная резиновая смесь, предназначенная для обрезинки корда каркаса.

Содержание комплексного активатора выбирали исходя из состава резиновой смеси (прежде всего, исходя из содержания каучука и цинковых белил), оптимизирующего и эффективного действия комплексного агента АВЦ при одновременном сокращении цинковых белил и сохранении всех показателей резин и резиновых смесей на оптимальном уровне (см. таблицу 1).

Таблица 1 – Серийное и опытное содержание цинковых белил и агента АВЦ в составе обкладочной и протекторной резиновых смесей

Наименование	Содержание, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука			
	Протекторная		Обкладочная	
	серийная	опытная	серийная	опытная
Белила цинковые	3,0	1,0	4,3	1,1
Агент АВЦ	-	1,0	-	1,1

В результате проделанной работы были получены данные кинетики вулканизации серийной и опытной обкладочной резиновой смеси, представленные в таблице 2

Таблица 2 – Характеристики вулканизации серийной и опытной обкладочной резиновых смесей

Наименование показателя	Значение показателя	
	Серия (4,3 мас.ч. ZnO)	Опытная (1,1 мас.ч. ZnO+1,1 мас.ч. АВЦ)
Стойкость к подвулканизации при 130°C, мин. τ_5 τ_{35}	29'	30'
	38'	40'
Виброреометрические характеристики при T=155°C M_L , нм M_{HR} , нм tsx, мин. tsx (90), мин. V , мин ⁻¹	0,7	0,8
	3,8	3,6
	3	3,25
	25,5	22,0
	4,4	5,3

Примечание: M_L – минимальный крутящий момент; M_{HR} – максимальный крутящий момент (определяемый по наибольшему значению крутящего момента); tsx – оптимальное время вулканизации; tsx (90) – время начала вулканизации; V – скорость вулканизации.

Из таблицы 2 видно, что кинетика вулканизации резиновой смеси с использованием в качестве активатора только цинковых белил приближена к кинетике опытной резиновой смеси, полученной с заменой части цинковых белил на комплексный активирующий агент. Анализ экспериментальных данных пласто-эластических свойств резиновых смесей, физико-механических и динамических свойств резин показал, что при замене части цинковых белил на агент АВЦ основные показатели свойств остаются на прежнем уровне или частично улучшаются. Следовательно, применение комплексного активатора позволяет сократить содержание цинковых белил в резиновой смеси, а значит снизить ее стоимость без ухудшения свойств резин.

Список использованной литературы

1. Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Буканов А.М. Общая технология резины. - М.: Химия, 1978. – 526с.
2. Гофман В. Вулканизация и вулканизирующие агенты. – Л.: Химия, 1968. – 461с.
3. Догадкин Б.А, Донцов А.А, Шершнева В.А. Химия эластомеров. – М.: Химия, 1981. – 373с.
4. Шершнева В.А., Юловская В.Д. Проблемы вулканизации в связи с формированием сетчатых и фазовых структур в смесях эластомеров // Каучук и резина, – 2000 - №6. – с.16-22.
5. Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции. – М.: Наука, 1980. – 324с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНОКИСЛОТАМИ В КАЧЕСТВЕ СВЯЗУЮЩИХ ПЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Дмитриев Д.А. – студент, Протопопов А.В. – ст. преподаватель
Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

Древесина – это один из наиболее важных природных материалов, широко используемый в различных отраслях промышленности. Основным потребителем лесоматериалов является строительство. Несмотря на большие объемы передаваемой в строительную отрасль древесины она остается одним из наиболее дефицитных материалов. Неполное использование отходов древесины - это серьезная экономическая потеря для государства. Одним из направлений использования отходов является производство плитных материалов – древесно - волокнистых и древесностружечных плит.

Традиционно древесные плитные композиционные материалы состоят из двух основных частей - наполнителя и полимерного связующего. В качестве полимерного связующего используют синтетические термореактивные смолы приготовленные на основе мочевины, фенолов, формальдегида или изоцианатов. Производителям в процессе их создания, а потребителям - во время эксплуатации приходится сталкиваться с трудноразрешимыми проблемами. Во-первых, в процессе эксплуатации такой конструкционный материал выделяет в окружающую среду большое количество летучих компонентов, оказывающих неблагоприятное воздействие на живые организмы. Во-вторых, синтетические связующие дороги, их стоимость может составлять до 40% стоимости готового материала. В связи с этим не прекращается поиск решения проблемы использования термореактивных смол и волокнистых материалов на их основе в мебельной промышленности и жилищном строительстве. Продолжаются разработки технологий, уменьшающих применение феноло- и мочевиноформальдегидных смол.

Целью работ, проводимых на кафедре ТППиЭ АлтГТУ, является возможность получения плитных материалов без синтетических связующих на основе древесины.

Весьма перспективным направлением в технологии изготовления плитных строительных материалов является использование в качестве связующих термопластов, полученных из растительного сырья. Продукты ацилирования древесины, содержащие ацильные группы карбоновых кислот, обладают комплексом свойств (растворимость, термопластичность), позволяющим использовать их в качестве связующих веществ. В работах проводимых на нашей кафедре используется данный альтернативный метод изготовления плитных материалов. В основе метода лежит применение в качестве связующих плитных материалов сложных эфиров целлюлозы с ароматическими аминокислотами.

Синтез сложных эфиров целлюлозы осуществляется непосредственно из древесины осины. В качестве лигноцеллюлозного (ЛЦМ) материала применялись опилки (фракцией 0,4-0,75 мм) древесины осины. Опилки фракционировались через сита, затем подвергались экстрагированию спиртобензольной смесью в течение восьми часов и предгидролизу 0,5-1,0%-ным раствором серной кислоты. Ацилирующую смесь включает в себя ароматическую аминокислоту, трифторуксусную кислоту (ТФУК), тионилхлорид (ТХ). В данной реакционной смеси ТФУК выполняет роль органического растворителя, катализатора и защищающего агента для аминогруппы [1,3]. Синтезы проводились по однотипной методике, варьировалась аминокислота. Ацилированный ЛЦМ синтезировался в системах ТФУК – п-аминобензойная кислота – ТХ, ТФУК – о-аминобензойная кислота – ТХ, ТФУК – 5-аминосалициловая кислота – ТХ. Синтез проводился в круглодонной колбе, снабженной механической мешалкой, форштосом и обратным холодильником. Приготовление ацилирующей смеси включает: взаимодействие ароматической аминокислоты с ТФУК при интенсивном перемешивании; добавление тионилхлорида к смеси и выдерживание при постоянной температуре до полного взаимодействия. Затем к приготовленной смеси добавляли навеску ЛЦМ и проводили синтез.

Ацилирование ЛЦМ проводили в течение определенного времени, при постоянной температуре. По окончании синтеза ацилированный ЛЦМ высаживали и промывали на фильтре до нейтральной реакции на лакмус.

В результате химической модификации древесины ацилирующей смесью получена ацилированная древесина, которая обладает свойствами термопластичного связующего.

Плитные материалы готовят методом горячего формования. Для этого в определенных массовых соотношениях смешивают компоненты композиции (связующее и наполнитель), полученную однородную массу загружают в пресс-форму, нагревают до определенной температуры и прессуют.

Этому способствует высокая термопластичность ацилированной древесины и ее хорошая адгезия к минеральным и, особенно, к органическим веществам (древесине). Однако на свойства композиционных материалов, на расход, эффективность процесса прессования оказывает влияние отдельные ацилированные компоненты древесины (лигнин и целлюлоза).

Экспериментально доказано, что ацилированный лигнин обладает лучшими качествами связующего по сравнению с эфиром целлюлозы, как по прочности, так и по гидрофобности [2].

Реализация полученных результатов позволит приблизиться к решению проблемы рационального использования древесных отходов в производстве конструкционных строительных материалов и изделий при одновременном решении современных экологических проблем охраны окружающей среды.

Литература

1 Кленкова Н.И., Матвеева Н.А., Блудова О.С, Куценко Л.И., Волкова Л.А. Структурные изменения целлюлозы под влиянием активных жидких сред как необходимый этап перед растворением её в неводных растворителях (на примере действия карбоновых кислот на целлюлозу) // Структура и реакционная способность целлюлозы. Механизмы растворения целлюлозы и её производных в неводных средах. - Минск, 1982.- 47 с.

2 Композиционные строительные материалы на основе ацилированной древесины / М.М. Чемерис, Н.П. Мусько, Н.Г. Комарова, Б.Н. Салин, Н.А. Чемерис // Тез. докл. на между. н.-т. конф. «Композиты в народное хозяйство России (Композит-95)». г. Барнаул, 1995.- с 67-68.

3 Салин Б.Н., Чемерис М.М. Механизм реакции ацилирования целлюлозы в среде трифторуксусной кислоты // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология.-1999.- вып. 5.- с 16-20.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВЗРЫВНОГО АВТОГИДРОЛИЗА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ

Микрюкова Е.А. - студент, Рубцова М.А. – студент, Мусько Н.П. – к.х.н.,

Алтайский государственный технический университет (г.Барнаул)

Одной из важных задач в химии древесины по-прежнему является разработка альтернативных технологий, включающих комплексный подход к переработке растительного сырья. В этой связи представляют интерес исследования, связанные с использованием растительных отходов в качестве сырья для изготовления

экологически безопасных плитных материалов. Физико-химические превращения основных компонентов растительного сырья, происходящие в древесине под действием острого пара, позволяют использовать полученную модифицированную древесину в качестве основы для изготовления плитных материалов. При этом синтетические связующие вещества не добавляются. Было показано, что данная технология позволяет получать плитные материалы типа ДСП, с физико-механическими показателями превышающими соответствующие значения ГОСТа. Для получения прочных плитных материалов необходимо осуществить глубокие физико-механические превращения компонентов растительного сырья, что экономически затратно. При изготовлении конструкционно-жестких, но не прочных плитных материалов из гидротермически модифицированного растительного сырья, пресс-масса также должна содержать альдегидную и ароматическую составляющие, но содержание их может быть существенно ниже.

Содержание редуцирующих веществ в пресс-массе и деструкция лигнина зависят от условий обработки растительного сырья острым паром. Исследования показали, что в используемой технологии активации растительного сырья, такие параметры как температура и давление гидротермической обработки зависят от природы растительного сырья. Однолетнее растительное сырье и мягкие породы древесины (осина, тополь) позволяют обрабатывать растительное сырье при невысоких значениях температуры и давлении, без засорения клапана. Модификация более твердых пород древесины, таких как лиственница, береза возможна только при изменении технологии обработки.

Синтез тетракис[(пиразол-1-ил)метил]метана из тетракис(бромметил)метана и пиразола в суперосновной среде.

Нуднова Е. А. - аспирант, Потапов А. С. – к.х.н., ст. преподаватель,

Хлебников А. И. – д.х.н., профессор

Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул)

Хелатообразующие лиганды, содержащие фрагменты бис(пиразолил)метана позволяют получать координационные соединения с необычной надмолекулярной структурой и рядом ценных свойств.

В связи с этим, целесообразной является задача разработки эффективных методов получения указанных лигандов и синтез новых представителей данного класса соединений.

В настоящей работе нами впервые был получен тетракис[(пиразол-1-ил)метил]метан путем взаимодействия тетракис(бромметил)метана и пиразола в суперосновной среде КОН-ДМСО (Схема 1), которая с успехом применялась нами ранее для синтеза пиразолсодержащих лигандов [1].

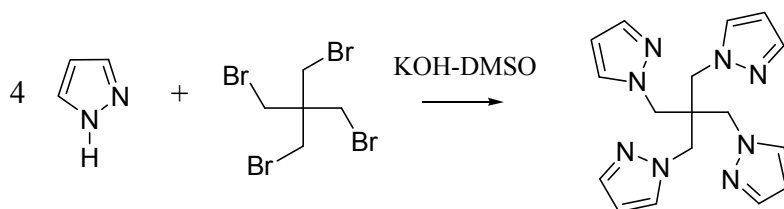


Схема 1

Путем варьирования таких параметров как температура, продолжительность синтеза и соотношение реагентов (Таблица 1) удалось подобрать условия, при которых выход целевого продукта составил 36.0%.

Структура полученного продукта подтверждена методами ЯМР-спектроскопии и элементного анализа. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 4.23 с (8H, CH_2), 6.27 т (4H, H^4), 7.58 д (4H, H^3), 7.76 д (4H, H^5). Найдено, %: С 60.32; Н 5.90; N 33.04. $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_8$. Вычислено, %: С 60.70; Н 5.99; N 33.31.

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что оптимальной (из рассмотренных нами) является температура 80°C и отношение количества пиразола к количеству щелочи, равное 1:2. Увеличение температуры, так же как и увеличение количества KOH, ведет к снижению выхода продукта, что связано, по-видимому, с протеканием побочных реакций и процессов осмоления в жестких условиях. Низкая скорость реакции при 20°C также не способствует увеличению выхода продукта при заданной продолжительности синтеза.

Таблица 1- Зависимость выхода тетра[(пиразол-1-ил)метил]метана от условий проведения синтеза

t, °C	$\nu(\text{PzH}):\nu(\text{KOH})$	τ , ч	Выход, %
20	1:2	24	26.5
80	1:2	4	29.5
120	1:2	24	33.0
80	1:2	24	36.0
80	1:3	10	22.0

Введение в синтез избытка электрофила не приводит к возрастанию выхода целевого продукта, а избыточное количество тетракис(бромметил)метана может быть выделено в неизменном виде. Таким образом, можно считать, что невысокий выход продукта не является следствием выведения электрофила из зоны реакции.

Представляется возможной дальнейшая оптимизация процесса путем увеличения продолжительности реакции (более 24 ч) и уменьшения содержания щелочи в системе.

Литература

1. Нуднова Е. А., Потапов А. С., Хлебников А. И., Огородников В. Д. *ЖЖрХ*. 2007, Т. 43. Вып. 11, 1698.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ НА ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

Исаков А.В. – студент, Карчевский Д.Ф. – аспирант
Алтайский государственный технический университет

В настоящее время в промышленности и коммунальном хозяйстве актуальна проблема водоочистки и водоподготовки. Для этих целей используют различные адсорбционные системы, адсорбентами в которых служит также и активный уголь.

Нами предложен способ получения активных углей из древесного сырья, позволяющая получать окисленный активный уголь, обладающий ионообменными свойствами.

В качестве сырья были использованы березовые опилки. Опилки фракционировали на ситах с размерами ячеек 1 x 1 мм и 3 x 3 мм. После фракционирования опилки пропитывали раствором фосфорной кислоты с модулем ванны (отношением массы раствора для пропитки к массе опилок) равным двум. Это значение выбрано с таким расчетом, чтобы опилки были бы смочены полностью, и не оставалось бы застойных не смоченных зон. После перемешивания с раствором фосфорной кислоты опилки выдерживают при комнатной температуре около двух-трех часов, а затем помещают в сушильный шкаф и сушат при температуре 105-110 °С.

После сушки опилки помещали в реактор, немного уплотняли до высоты на 2/3 от высоты реактора и предварительно прогревали до температуры 105-110°. Эта процедура необходима для того, чтобы связанная влага опилок, выделяемая при пиролизе, не конденсировалась на холодных стенках реактора. Иначе влага будет смачивать верхние слои опилок и процесс пиролиза затухает. После прогрева спираль отключали, а опилки поджигали в нижней части реактора с помощью открытого пламени или раскаленной спирали. При пиролизе происходит перемещение границы горения от нижней части до верхней части слоя опилок.

В процессе образуются три составляющие: древесный уголь, смоляной деготь и парогазы.

В холодильнике конденсируется до 90% всей водорастворимой фракции смолы, а остальная часть уносится с парогазами вакуумным насосом, где окончательно растворяется в емкости с водой.

Процесс заканчивали тогда, когда температура реактора достигала температуры окружающей среды. После этого реактор разгружали.

Для исследования были взяты образцы активных углей, полученных при концентрациях фосфорной кислоты в исходном древесном сырье 2, 4, 6 и 10 %. Угли были отмыты от остатков фосфорной кислоты раствором щелочи, при этом фосфорная кислота удаляется в виде фосфатов. Щелочь отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции воды после промывки. После этого уголь высушивали.

Затем определяли величины полной статической и динамической обменных емкостей для полученных углей по ионам Ni^{2+} . Для этого через колонку, заполненную активным углем с объемом 50 мл, пропускали 0,01 Н раствор сульфата никеля и комплексонометрически фиксировали концентрацию ионов никеля на выходе из колонки для каждых 50 мл раствора.

Показатели обменной емкости для углей приведены в таблице:

	Концентрация фосфорной кислоты, %			
	2	4	6	10
ДООЕ, ммоль/г	0,52	0,62	0,79	0,43
СООЕ, ммоль/г	1,15	1,60	1,63	0,80
ДООЕ, ммоль/л	107	129	208	110
СООЕ, ммоль/л	238	332	430	205

Выяснено, что наилучшими показателями обменной емкости обладают угли, полученные при концентрации фосфорной кислоты в исходном древесном сырье 4 и 6 %.

Список литературы

1. Заявка на изобретение 2006128119/15 (030548)
2. Колышкин Д.А., Михайлова К.К. Активные угли: Л., Химия, 1972.-57с.