

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО МАТЕРИАЛА ϵ -АМИНОКАПРОНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ ТИОНИЛХЛОРИДА В СРЕДЕ ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

ствуют о том, что максимальное значение имеет константа скорости реакции при 40°C. Дальнейшее увеличение температуры реакции приводит к усилению процессов термодеструкции ацилированных ЛЦМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tsuzuki M., Shiraiishi N., Yokota T. // J. Appl. Polym. Sci.- 1980.-Vol. 25.-№ 11.-p. 2567-2572.
2. Патент РФ №2282635.Способ получения сложного эфира целлюлозы с аминок-

сусной кислотой/ Беушев А.А., Коньшин В.В., Чемерис М.М., Ермоленко В.Н.

3. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ, ИК, ЯМР и масс-спектропии в органической химии. М.: Изд-во Московского университета, 1979, 240 с.
4. 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.

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО МЕХАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

О.С. Беушева, Н.П. Мусько, Скурыдин Ю.Г.

Изучена структура древесины лиственницы методом динамического механического анализа. Показано поведение компонентов древесины в процессе нагревания.

ВВЕДЕНИЕ

Древесина представляет собой природный полимерный композиционный материал, основные компоненты которого являются высокомолекулярными соединениями.

Химический состав древесины и свойства ее компонентов в процессе физико – механической переработки тесно связаны с ее анатомическим строением и структурой. Молекулярная подвижность в компонентах древесины, а также их фазовое состояние и морфология - факторы, определяющие поведение древесины как композиционного материала.

В связи с этим большой интерес представляет исследование и сопоставление температурных переходов (фазовых и релаксационных) в древесине и составляющих её компонентах.

Изучить структуру древесины можно с помощью метода динамического механического анализа (ДМА). Метод ДМА позволяет измерять динамический модуль сдвига (G^1) и тангенс угла механических потерь ($tg\delta$) в широком интервале температур, включающем наиболее интересную область - переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние, где механические потери в материале очень велики, а величины G^1 и $tg\delta$ могут изменяться на несколько порядков [1]. Использование других методов не позволяет

проводить подобных измерений. При обработке температурной зависимости G^1 положение минимума температурной производной dG^1/dT соответствует максимальной скорости размораживания сегментальной подвижности в каком-либо компоненте композита и в нашем случае является аналогом температуры стеклования. Использование производных позволяет определить и границы релаксационного перехода, так как они соответствуют точкам перегиба на графике dG^1/dT . Температуры начала и завершения процесса размораживания соответствуют температурам минимума и максимума второй температурной производной динамического модуля сдвига, причем нулевое значение d^2G^1/dT^2 соответствует температуре стеклования [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение динамического модуля сдвига в области высокоэластического состояния проводится при малых деформациях образца и на малых частотах [2, 3]. Малые деформации и отсутствие разрушающих напряжений на образец в процессе измерений исключают влияние данного метода на структуру композитного материала. Метод свободных крутильных колебаний реализуется на крутильных маятниках. Эксперимент проведен в соответствии с ГОСТ 20812-83.

Метод свободных затухающих колебаний был реализован на обратном крутильном маятнике [2, 4], функциональная схема которого показана на рисунке 1.

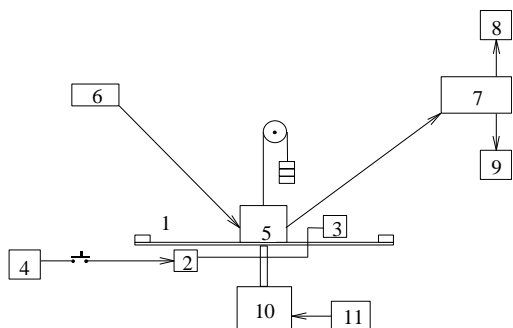


Рисунок 1. Блок – схема экспериментальной установки

Колебания маятника 1 возбуждаются с помощью электромагнитов 2 и 3, ток на которые поступает с выпрямителя 4, посредством импульсного нажатия кнопочного устройства. Регистрация колебаний осуществляется оптоэлектронным способом. Зеркало 5, прикрепленное к оси инерционной детали, отражает падающий на него луч лазера 6. Отраженный луч попадает на фотодиодный регистратор колебаний 7 (шкалу). На шкале помещены фотодиодные датчики, один из которых расположен в точке равновесия. Все датчики фиксируют момент прохождения отраженного луча и формируют электрический сигнал. На основе поступающих сигналов посредством электронной схемы работают счетчик колебаний 8 и устройство 9, выполненное на основе частотомера и фиксирующее продолжительность одного полного периода с абсолютной погрешностью 10^{-3} с. Счет числа колебаний основан на считывании количества прохождений отраженного луча через точку равновесия.

Для поддержания заданной температуры в термокамере 10, где находится исследуемый образец, используется регулятор температуры 11.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты, полученные с помощью метода ДМА, содержат сведения о механических показателях в стеклообразном и высокоэластическом состояниях полимера, включаемых в регистрационные сертификаты материалов и информацию о молекулярной подвижности, фазовых переходах, физических и химических процессах, происходящих в композите.

Кривые температурных зависимостей динамического модуля сдвига, тангенса угла механических потерь древесины лиственницы представлены на рисунке 2.

С помощью первой и второй производной динамического модуля сдвига по температуре, определены границы температурных переходов и температура максимума интенсивности изменения динамического модуля сдвига.

На рисунке 2 областям температурных переходов соответствует несколько пиков механических потерь (рисунок 2, а). Наиболее выражены пики при температурах 252 °С и 282 °С, их форма указывает либо на принадлежность к разным компонентам, либо к разным процессам: первый максимум соответствует плавлению аморфной, второй – кристаллической части целлюлозы. Из-за высокой погрешности в измерении $\tan\delta$ древесины интерпретировать данные пики сложно. Поэтому авторы [3] предлагают использовать дополнительно температурные зависимости производных динамического модуля сдвига.

На температурной зависимости динамического модуля сдвига (рисунок 2 в), имеются три области, характеризующиеся падением динамического модуля сдвига по абсолютному значению: до 54 °С, 120– 220 °С, 230 – 280 °С. Анализируя литературные данные [4] нельзя с полной точностью соотнести данные температурные переходы, с какими – либо компонентами и изменением молекулярной подвижности отдельных звеньев в них, так как древесина является многокомпонентной полимерной композицией.

Для установления более точных границ температурных переходов авторы [5] предлагают использовать первую и вторую производные динамического модуля сдвига по температуре (рисунок 2, б). Анализируя полученные температурные переходы и сравнивая их с литературными данными по температурным переходам индивидуальных компонентов древесины можно интерпретировать полученные результаты следующим образом:

1) пик в низкотемпературной области виден не полностью максимума данный переход достигает при 30 °С, окончание процесса при 52 °С. Данный пик связан с разрывом слабых водородных связей;

2) пик в области 89 - 105 °С, с максимумом интенсивности при 98 °С обусловлен процессом расстекловывания лигнина и гемацеллюлоз, пластифицированных водой, присутствующей в древесине;

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО МЕХАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

3) пики в температурной области 117 - 134 °С, с максимумом интенсивности при 127 °С и 218 – 252 °С с максимумом интенсивности при 242°С - связаны с расстекловывани-

ем рыхлоупакованной и пластифицированной целлюлозой соответственно, так как они хорошо прослеживаются в чистой целлюлозе (рисунок 3);

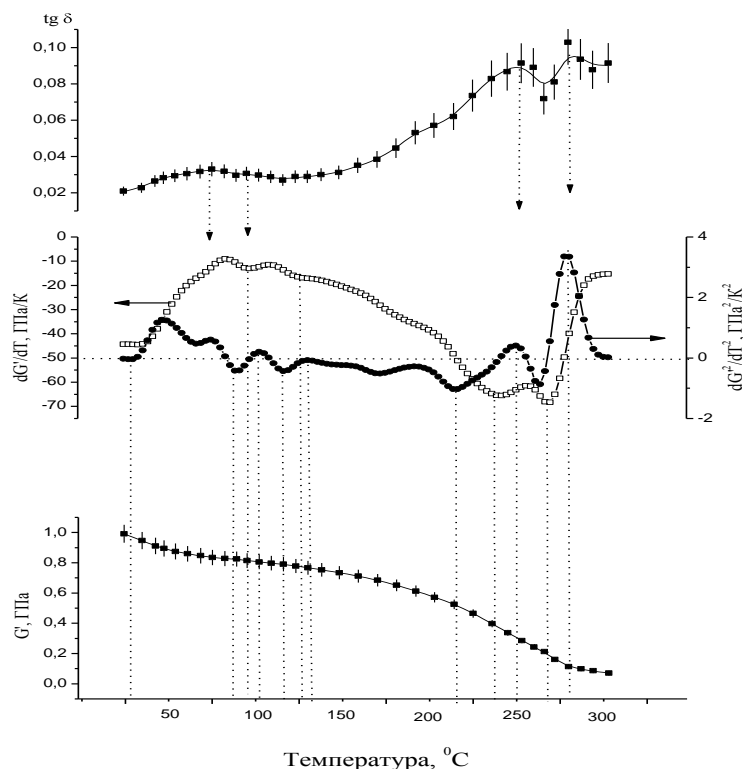


Рисунок 2. Температурные зависимости динамического модуля сдвига G' , тангенса угла механических потерь $\text{tg} \delta$, первой и второй температурной производной G' древесины лиственницы

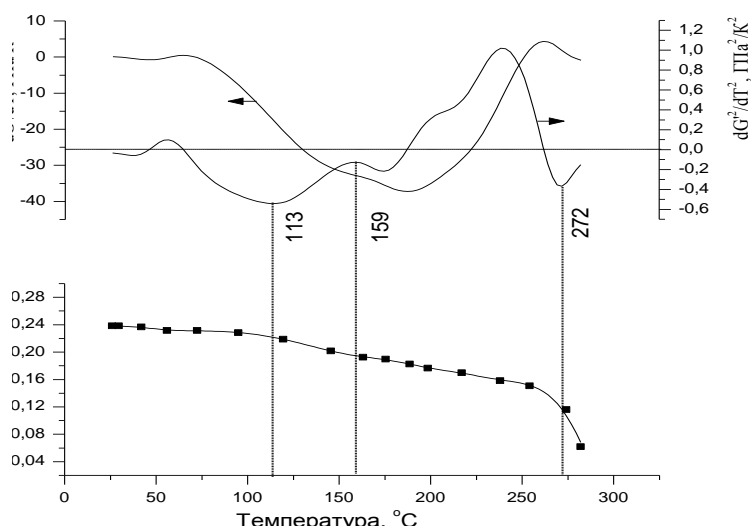


Рисунок 3. Температурные зависимости динамического модуля сдвига G' , первой и второй температурной производной G' целлюлозы

4) пик в области 264 – 287 °С с максимумом при 270 °С связан с расстекловыванием и частичной деструкцией кристаллических

областей целлюлозы. Эти данные хорошо согласуются с высокотемпературным переходом

дом в индивидуальной целлюлозе (рисунок 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований с помощью метода ДМА установлено, что нагревание древесины лиственницы выше 220 °С приводит к рассстекловыванию целлюлозы. Нагревание выше 280 °С – к термической деструкции ее компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перепечко, И.И. Введение в физику полимеров. М.: Химия. 1978. - 312с.
2. Перепечко, И.И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия. 1973. – 295с.
3. Малкин А.Я., Аскадский А.А. Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Химия. 1978. - 336с.
4. Насонов А.Д. Исследование влияния пространственной сетки на вязкоупругие свойства аморфных полимеров низкочастотным акустическим методом. Дисс. на соиск. уч. ст. к. физ.-мат. наук. // Калинин. 1979. - 208с.
5. Якобсон М.К., Эриньш П.П. // Химия древесины. – 1981. № 3. С. 3- 14.

ИЗУЧЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ СВЯЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ПЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ

О.С. Беушева, Н.П. Мусько, М.М. Чемерис

Методом динамического механического анализа изучено возможность образования связующих веществ из модифицированной, методом взрывного автогидролиза, древесины лиственницы.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большой экологической проблемой является накопление отходов древесины и в частности древесины лиственницы, не находящих применения в объеме, достаточных для их полной и полезной утилизации. Одним из направлений использования древесных отходов является производство плитных материалов. В настоящее время в качестве связующих веществ при их производстве используют токсичные смолы, которые опасны для человека. Поэтому поиск новых экологически чистых связующих веществ и технологий изготовления плит стоит остро. Публикации последних лет, свидетельствуют о возможности использования метода взрывного автогидролиза (ВАГ) для получения экологически безопасных плитных материалов [1, 2]. В процессе взрывного автогидролиза отдельные компоненты древесины претерпевают химические превращения, в результате которых непосредственно в обработанном материале образуются компоненты с активными химическими группами, способными вступать между собой в реакцию

с образованием полимерных продуктов, играющих роль связующих веществ.

Свойства плитных материалов, полученных из активированной древесины, зависят от количества компонентов, образующихся в процессе модификации и вступающих в реакцию образования связующих веществ при прессовании плитных материалов. Следует предположить, что немаловажными факторами, влияющими на свойства плитных материалов, будут и структурные превращения компонентов древесины, происходящие в процессе взрывного автогидролиза и при изготовлении плитных материалов.

При работе с полимерными материалами важной информацией являются данные о структурных превращениях. Для изучения закономерностей поведения основных компонентов активированной древесины лиственницы в процессе прессования был применен метод динамического механического анализа.