

Дерево

ISSN 0011-9008

1/2020 обрабатывающая
промышленность

UNIVERSITAT DE LLEIDA

Университет Лериды

(г. Лерида (Каталония), Испания)



UNIVERSITAT DE LLEIDA

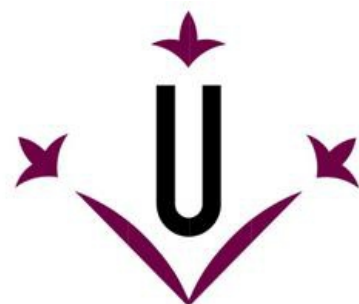
Университет Лериды

Университет Лериды (Universitat de Lleida) – государственное высшее учебное заведение в Испании, которое в последнее время является одним из 100-ти лидирующих университетов Испании. Университет Лериды происходит от Университета Эстуди де Лерида, основанного в 1300 году. Университетский кампус городского типа расположен в пределах Лериды.

Университет Лериды (Universitat de Lleida) сегодня по праву считается динамическим, инновационным и современным. Одной из основных целей университета является обучение студентов.

Гордость университета – специализированные библиотеки, которые расположены в каждом из кампусов. Здесь свободный доступ к программному обеспечению и новым технологиям. Самым старательным и талантливым студентам предоставляются стипендии и гранты.

Университет заботится не только об образовании своих студентов, но и о творческой деятельности. Речь идёт о студенческих ассоциациях и культурных мероприятиях, которые поощряет сам университет: музыка, театр, поэзия, кино, спорт.



Universitat de Lleida

Структура Университета Лериды

Университет Лериды является ведущим учебным заведением в Испании для исследований и образования в области агрономии, пищевой технологии и лесного хозяйства. Структура Universitat de Lleida состоит из следующих факультетов:

- Факультет искусств.
- Факультет права, экономики и туризма.
- Высшая политехническая школа.
- Факультет образования, психологии и социальной работы.
- Медицинский факультет.
- Факультет сестринского дела и физиотерапии.
- Школа науки и техники сельского и лесного хозяйства.

Дерево — 1/2020 обрабатывающая промышленность

ISSN 0011-9008

Учредитель: Редакция журнала
«Деревообрабатывающая промышленность»
Основан в апреле 1952 г.

Журнал включен в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук по группе научных специальностей 05.21.00 – Технология, машины и оборудование лесозаготовок, лесного хозяйства, деревопереработки и химической переработки биомассы дерева.

Редакционная коллегия:



Главный редактор
Сафин Руслан Рушанович
д.т.н., профессор

ФГБОУ ВО «Казанский национальный
исследовательский технологический
университет»



Зам. главного редактора
Разумов Евгений Юрьевич
д.т.н., профессор

Czech University of Life Sciences Prague,
Faculty of Forestry and Wood Sciences,
Czech Republic

Торопов Александр Степанович, д.т.н., профессор
ФГБОУ ВО «Поволжский государственный технологический
университет»

Царев Евгений Михайлович, д.т.н., профессор
ФГБОУ ВО «Поволжский государственный технологический
университет»

Черных Михаил Михайлович, д.т.н., профессор
ФГБОУ ВО «Ижевский государственный технический университет
им. Калашникова»



Зам. главного редактора
ответственный за
международную ред. коллегию
Štefan Barčík, Prof. ing., Ph.D.

Technical university in Zvolen,
Faculty of environmental and
manufacturing technology,
Slovakia

Сафин Рушан Гареевич, д.т.н., профессор
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

Баширов Владимир Николаевич, д.т.н., профессор
ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский
технологический
университет»

Гаспарян Гарик Давидович, д.т.н., профессор
ФГБОУ ВПО «Братский государственный университет»

Григорьев Игорь Владиславович, д.т.н., профессор
ФГБОУ ВО «Якутская государственная сельскохозяйственная
академия»

Мазуркин Петр Матвеевич, д.т.н., профессор
ФГБОУ ВО «Поволжский государственный технологический
университет»

Романов Евгений Михайлович, д.с.-х.н., профессор
ФГБОУ ВО «Поволжский государственный технологический
университет»

Рыкунин Станислав Николаевич, д.т.н., профессор
ФГБОУ ВПО «Мытищинский филиал МГТУ им. Баумана»

Семенов Юрий Павлович, д.т.н., профессор
ФГБОУ ВПО «Мытищинский филиал МГТУ им. Баумана»

Dr. prof. Vlado Goglia
University of Zagreb, Croatia

Dr. prof. Ruzica Beljo Lucic
University of Zagreb, Croatia

Dr. prof. Nencho Delijski
University of Forestry, Bulgaria

Dr. prof. Ladislav Dzurenda
Technical University, Slovakia

Dr. prof. Etele Csanady
University of West Hungary

Dr. prof. Alfred Teischinger
BOKU University of Natural Resources and Applied Life Sciences,
Austria

Marian Babiak, PhD, Dr.h.c.prof.RNDR.
Czech University of Life Sciences Prague,
Czech Republic

Адрес редакции:
117303, Москва, ул. Малая
Юшуньская, д. 1, корп. 1,

© «Редакция журнала
«Деревообрабатывающая
промышленность», 2020

journal_woodworking@mail.ru
www.dop1952.ru

Свидетельство о регистрации
СМИ в Роскомпечати № 014990
Формат бумаги 60x88/8
Тираж 720 экз.

СОДЕРЖАНИЕ

НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

Лесоинженерное дело

Побединский А.А., Побединский В.В.

Контроль над территориальной целостностью лесного участка отведенного для заготовки древесины 3

Бекузарова С.А., Датиева И.А., Уртаев Х.И.

Повышение плодородия почв в междурядьях молодого сада 9

Физико-механические процессы в деревообработке

Сафин Р.Г., Арсланова Г.Р., Валеев К.В., Ахметова Д.А., Тимербаева А.Л., Халитов Р.А.

Обзор исследований в области извлечения биологически активных и дубильных веществ из древесины лиственницы 15

Сафиуллина А.Х., Мухаметзянов Ш.Р., Сафин Р.Р., Хайруллин Р.З.

Влияние озонирования на смачиваемость древесины 25

Сафина А.В., Арсланова Г.Р., Зиатдинова Д.Ф., Ахметова Д.А., Сафин Р.Г., Халитов Р.А.

Определение коэффициента массопроводности с учетом сложного строения растительных клеток в процессе экстракции 33

Химическая технология древесины

Разумов Е.Ю., Байгильдеева Е.И., Сафина А.В., Губернаторов В.В.

Влияние криогенного измельчения чаги на химический состав экстрактов 44

Ершова А.С., Каменченко Е.А., Шкуро А.Е., Артемов А.В.

Древесно-полимерные композиты на основе древесного опила и вторичного полипропилена 54

Саттарова З.Г., Зиатдинова Д.Ф., Ахметова Д.А., Фахрутдинов Р.Р., Булгар Л.И.

Современное состояние технологий производства древесно-полимерных теплоизоляционных материалов 62

Ступак Д.П., Шкуро А.Е., Артемов А.В.

Получение и исследование свойств древесно-полимерных композитов с гидролизным лигнином 72

Спицын А.А., Чу Конг Нгъи, Пономарев Д.А., Деркачева О.Ю.

Получение и физико-химические свойства активированного угля из стеблей бамбука 80

Валеева А.Р., Грачев А.Н., Забелкин С.А., Башкиров В.Н., Сабирзянова А.И.

Определение влияния степени замещения фенола жидкими продуктами пиролиза древесины на прочность фенолоформальдегидной смолы 88

Лесоинженерное дело

УДК 630.181; 530,18

КОНТРОЛЬ НАД ТЕРРИТОРИАЛЬНОЙ ЦЕЛОСТНОСТЬЮ ЛЕСНОГО УЧАСТКА ОТВЕДЕННОГО ДЛЯ ЗАГОТОВКИ ДРЕВЕСИНЫ

А.А. Побединский, В.В. Побединский

В данной работе рассмотрено взаимоотношение арендаторов лесных участков и государства представленного в виде лесничих и других уполномоченных представителей власти. Описана проблема сохранности лесов для арендаторов лесных участков по отношению, к другому арендатору, имеющему такие же права и обязанности перед государством. Это взаимодействие необходимо контролировать, поскольку арендаторы имеют общие границы участков и оба преследуют коммерческую выгоду при проведении лесозаготовительных мероприятий. Для решения таких ситуаций предлагается использовать видеонаблюдение, пеший патруль, аэрокосмические услуги, но эти методы весьма затратные и продолжительны по времени. Для таких случаев группа Уральских ученых предлагает совершенно новую систему контроля лесных ресурсов, основанную на радиочастотных устройствах. Использование такой системы предостерегает арендатора от хищений леса на своем участке, от соседнего арендаторского участка, предназначенного для лесозаготовки, также предусматривается дополнительная защита древостоя от лесного пожара, благодаря использованию раннего оповещения системой противопожарной сигнализации.

Ключевые слова: арендаторы лесных участков, контроль, территориальная целостность, лесозаготовка, диэлектрическая проницаемость.

Введение

Взаимоотношение между арендаторами лесных участков, предназначенных для заготовки круглой древесины, достаточно ясно изложены в законодательных документах [1-4], где каждая сторона знает свои права и обязанности. Основная ответственность, за деятельность, производимой на лесном участке, лежит на арендаторе, непосредственным наблюдателем со стороны государства в лесу за этой процедурой освоения выступают лесохозяйственные работники (лесничие), которые имеются в каждом лесничестве. Соответственно на квартале (выделе) перед каждой заготовкой древесины необходимо арендатору предоставить проект освоения лесов в департамент лесного комплекса, или иную инстанцию, уполномоченную в данной процедуре. Именно согласно утвержденному проекту лесничий может выявить нарушения при освоении лесов, используя при этом различные мобильные устройства (навигаторы, планшет и т.д.).

Отношение между государством и арендаторами лесных участков показано на рисунке 1. В данном случае выстроено предельно ясная и понятная система взаимоотношений, чего нельзя сказать об имеющихся общих границах двух соседних арендаторов лесных участков. Со стороны лесхозов выделены только определенные территории, разграничивающие их участки. При этом остается вопрос сохранности лесных территорий. Так, например, при незаконной рубке, которая происходит на границе арендуемого участка, с территорией другого участка, принадлежащему лесхозу, ведется непосредственное наблюдение (квадрокоптерами, визуально и т.д.), где мгновенно это пресекается службой лесоохраны, а арендатору в случае отсутствия такого наблюдения приходится лишь подсчитывать убытки. В таких условиях находится лесной участок выдела 18 и 19 квартала №1 в одном из лесничеств Новгородской области, и это не единичный случай по всем субъектам РФ.

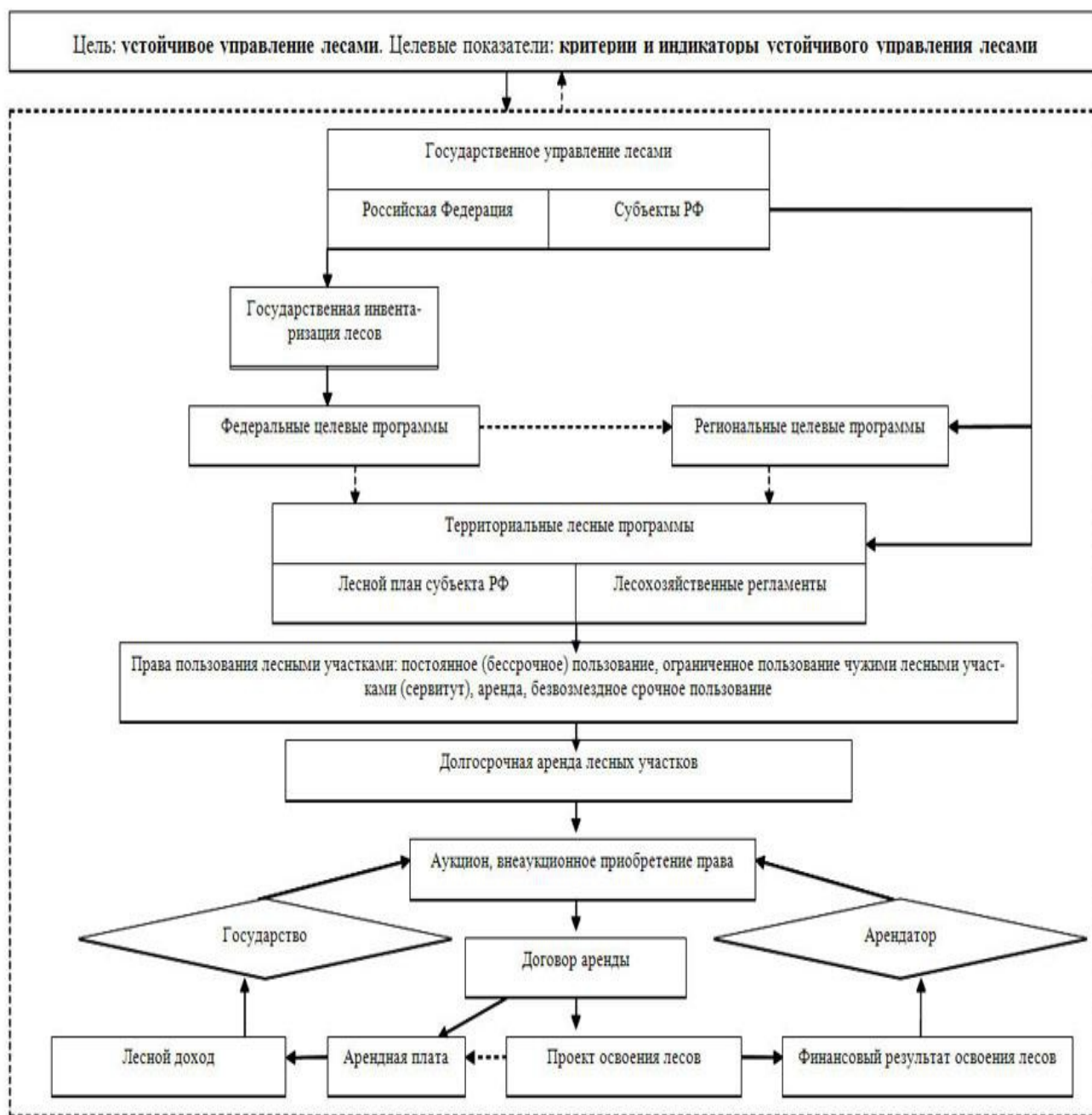


Рис. 1. Взаимодействие государства с потенциальными арендаторами лесных участков

Если арендуемый участок по своим размерам в несколько десятков гектаров то пешее патрулирование, использование квадрокоптера или видеоборудования будет весьма дорогим использованием для охраны лесов. Самым удобным считалось бы использование аэрокосмических методов для сохранности лесов, в том числе и от пожаров, но кроме недешевых услуг по дешифрированию снимков у этого метода огромный недостаток слишком долгая обработка полученных со спутника изображений, в связи, с чем этот вариант тоже не подходит.

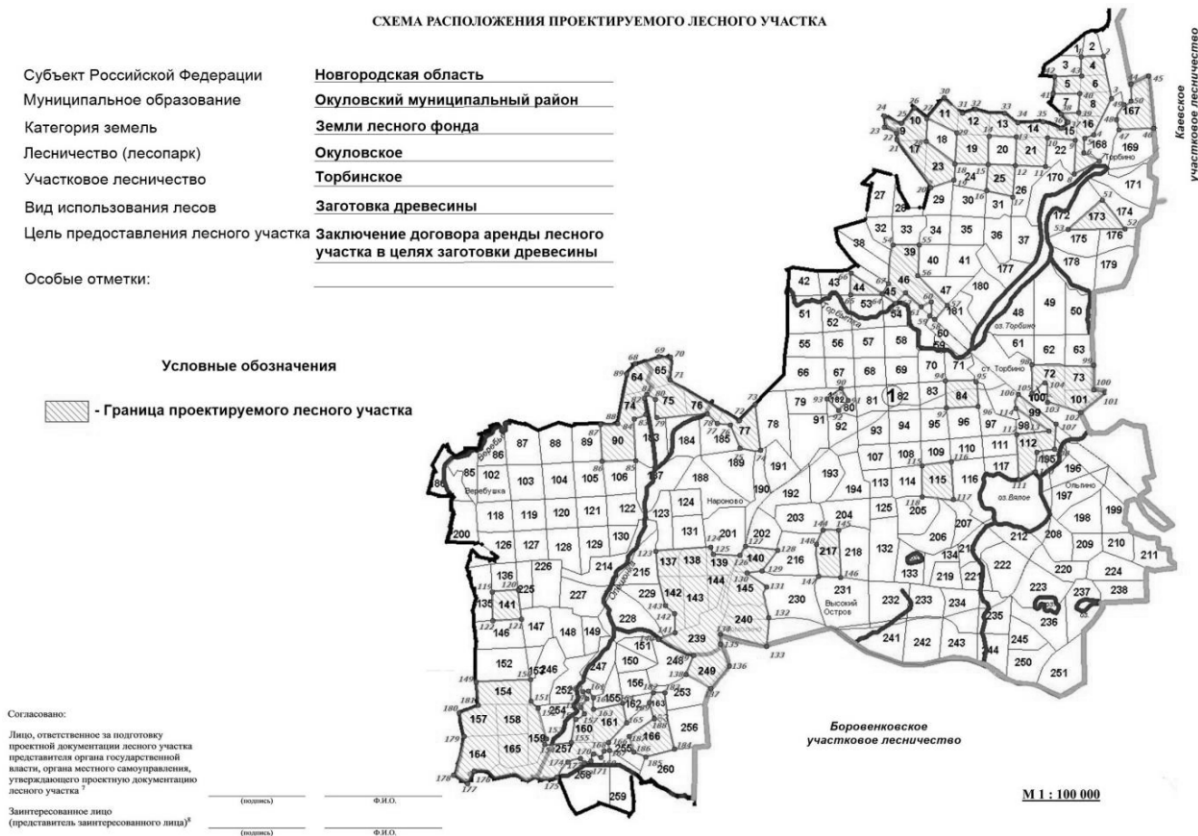


Рис. 2. Схема расположения проектируемых участков земель лесного фонда в Новгородской области

Методы

Исходя из исходных требований группа Уральских ученых [5 -7] разработала методику, а затем и саму систему под названием «радиочастотный мониторинг леса». Весь её принцип основан на передаче датчиками радиоволны на определенной частоте. Сами датчики располагаются непосредственно на деревьях на определенном расстоянии друг от друга, таким образом, устанавливается канал связи между ними (рис. 3), благодаря которому происходит сбор и обработка полученных данных.

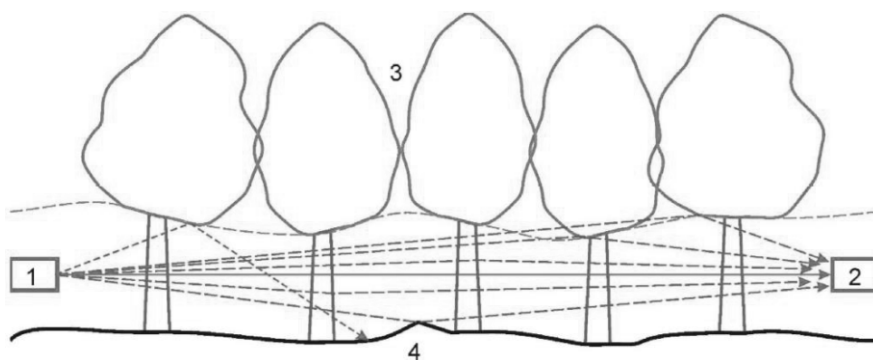


Рис. 3. Схема распространения и измерения электромагнитных волн: 1,2 - RFID устройства; 3-элементы древостоя (кроны деревьев); 4-почва

Сигнал имеет свойство ослабляться средой, поскольку деревья в этой среде являются некой преградой и создают сопротивление. На ослабление сигнала влияет диэлектрическая проницаемость элементов лесной среды, попадающих в зону распространения, а также различный погодный ареал, но все эти вопросы становятся решаемыми при использовании аппарата теории нечетких множеств и изменения частоты выдаваемых сигналов. Благодаря данной методике можно определять не только местонахождение древостоя и его перемещение в зоне лесного участка, но и отслеживать его

таксационные характеристики с точностью до 1 сантиметра. Диэлектрическая проницаемость лесной среды является главным определителем перемещения древостоев в лесном массиве. Так, например, при незаконном спиливании на лесном участке, обнесенном датчиками RFID даже одного дерева диаметром 13 (13 см минимальное значение фиксации при частоте 2,4 ГГц) сантиметров и более данные диэлектрической проницаемости будут изменены, о чем проинформирует опознавательная система арендатора лесного участка.

Питание системы при использовании меток пассивного типа осуществляется от риддера – прибором для наведения радиоволны и последующим сбором и отправкой информации на сервер, риддер же в свою очередь работает от элемента питания CR2032. Исходя из теоретических расчетов, с учетом сильно низких температур в лесу риддер на данном элементе питания может проработать минимум 10 лет, а сама система предусмотрена на не менее 50 лет работы.

Результаты

На рисунке 4 показана принципиальная схема работы сети устройств RFID. Данная система не предусматривает нахождение в лесу человеческого внимания и наблюдения, все функции происходят – дистанционно. Необходимым для установления и проверки работы данной системы является только, что единожды появится на лесном участке и строго по навигатору расставить метки на деревьях. Сервер куда будет приходить вся информация о лесном участке можно установить в любом удобном месте для арендатора. Контроль будет осуществляться круглосуточно и постоянно, кроме того сохранность леса будет в безопасности и от лесного пожара, поскольку датчики RFID при температуре 65-70 °C включают сигнал оповещения возгорания в лесу с точной координатой.



Рис. 4. Принципиальная схема установки сети устройств RFID: 1 – компьютер; 2 – анализатор спектра; 3 – XBee модуль (приемник); 4 – XBee модуль (передатчик); 5 – датчик RFID; 6, 7 – таймер

Расчет экономической эффективности от использования RFID датчиков определяется по формуле (1):

$$A_{\text{ээ}} = (((X_{\text{ар}}(P_{\text{пж}} + U_{\text{нез}} + M_{\text{ус}}) + (Y_{\text{эп}} * F_{\text{эп}})) - K_{\text{кв}}) / X_{\text{ар}}) \quad (1)$$

где $X_{\text{ар}}$ – максимальный срок аренды лесного участка, лет;

$M_{\text{ус}}$ – годовая стоимость предоставления услуг связи, руб.;

$Y_{\text{эп}}$ – стоимость элементов питания и датчиков, подлежащих замене, руб.;

$F_{\text{эп}}$ – количество элементов питания и датчиков, шт.

Расчет количества датчиков будет индивидуально для каждого лесного участка, поскольку плотность, средний диаметр и другие параметры, влияющие на передачу волновых сигналов у всех различны. Затраты на устройство и оборудование не являются дорогими, так например стоимость пассивных элементов RFID - меток при оптовой покупке от 1 тыс. штук за одну единицу начинается от 5 рублей.

Заключение

Благодаря использованию системы радиочастотный мониторинг арендаторы лесных участков могут контролировать сохранность своих древостоев, находящихся на удаленном расстоянии друг от

друга, а также изменения таксационных характеристик. Кроме круглосуточного контроля за целостностью лесных ресурсов также предусмотрена пожарная сигнализация, что удобно для авиалесоохраны, которая может получить точные координаты от арендатора лесного участка с возможностью быстрой локализации лесного пожара, без дальнейшего распространения.

Литература

1. Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации Федеральное Агентство Лесного хозяйства Письмо от 6 сентября 2017 г. № АВ-03-54/12668 О предоставлении частей лесных участков в целях использования лесов для выполнения работ по геологическому изучению недр, разработке месторождений полезных ископаемых, размещения линейных объектов и сооружений, являющихся их неотъемлемой частью.

2. Федеральный закон от 29.07.2017 года №280-ФЗ «О внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации в целях устранения противоречий в сведениях государственных реестров и установления принадлежности земельного участка к определенной категории земель».

3. «Кодекс Российской Федерации об административных правонарушениях» от 30.12.2001 3 195-ФЗ (ред. от 27.12.2019) (с изм. и доп., вступ. в силу с 01.02.2020) КоАП РФ Статья 8.28.1 Нарушение требований лесного законодательства об учете древесины и сделок с ней (введена Федеральным законом от 28.12.2013 № 415-ФЗ).

4. «Лесной кодекс Российской Федерации» от 04.12.2006 № 200-ФЗ (ред. от 27.12.2018).

5. Побединский А.А., Санников С.П., Побединский В.В., Бородулин И.В. Метод мониторинга незаконных рубок деревьев с использованием радиочастотных устройств и беспроводной сенсорной сети// Системы. Методы. Технологии, г. Братск – 2017.–№1 (33).– С. 118-123.

6. Побединский А.А., Санников С.П., Побединский В.В., Бородулин И.В. Метод радиочастотного мониторинга лесного фонда // Лесной вестник МГУЛ. –2017. – Т. 21. –№ 2. –С. 45-54.

7. Побединский А.А., Санников С.П., Побединский В.В., Бородулин И.В. Экспериментальное исследование характеристик сигнала при радиочастотном мониторинге лесной среды // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия: Лес. Экология. Природопользование. – 2017. – № 4 (36). – С.48-58. DOI: 10.15350/2306-2827.2017.4.48.

8. Попов В.И. Распространение радиоволн в лесах. –М.: Горячая линия-Телеком, 2017. – 392 с.

9. Федеральное агентство лесного хозяйства РФ ФБУ Авиалесоохрана [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.avisles.ru>

10. Рожков Ю.Ф., Кондакова М.Ю. Количество классов при проведении кластерного анализа космических снимков при мониторинге состояния лесов / Наука и образование. – 2017. № 3 (87). С. 130 – 139.

11. Богданов А.П., Карпов А.А., Демина Н.А., Алешко Р.А. Совершенствование мониторинга лесов путем использования облачных технологий как элемента устойчивого лесопользования // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. – 2018. – Т. 15. – № 1.– С. 89 – 100.

12. Ярмишко В.Т., Игнатова О.В., Евдокимова А.С. Некоторые аспекты мониторинга сосновых лесов в экстремальных условиях Кольского севера//Самарский научный вестник. – 2019. – Т. 8. – № 2 (27). – С. 81 – 86.

© Побединский А.А. – канд. техн. наук, доцент кафедры лесного хозяйства, деревообработки и прикладной механики, ФГБОУ ВО «Государственный аграрный университет Северного Зауралья», e-mail: vm993711@mail.ru; Побединский В.В. – д-р техн. наук, профессор кафедры сервиса и технической эксплуатации, ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет», e-mail: pobed@el.ru.

UDC 630.181; 530.18

CONTROL OVER TERRITORIAL INTEGRITY OF FOREST SECTOR ALLOCATED FOR THE PREPARATION OF WOOD

A.A. Pobedinsky, V.V. Pobedinsky

This paper discusses the relationship between tenants of forest plots and the state represented in the form of foresters and other authorized representatives of the authorities. The problem of forest conservation is described for tenants of forest plots in relation to another tenant who has the same rights and obligations to the state. This interaction needs to be controlled because tenants have common site boundaries and both pursue commercial benefits when carrying out logging activities. To solve such situations, it is proposed to use video surveillance, foot patrol, aerospace services, but these methods are very costly and time-consuming. For such cases, a group of Ural scientists offers a completely new forest resource control system based on radio frequency devices. The use of such a system prevents the tenant from forest theft on his site, from a neighboring tenant plot intended for harvesting, additional protection of the stand from forest fire is also provided, thanks to the use of early warning by the fire alarm system.

Keywords: forest tenants, control, territorial integrity, logging, permissivity.

References

1. Ministry of Natural Resources and Ecology of the Russian Federation Federal Agency for Forestry Letter dated September 6, 2017 No. AB-03-54 / 12668 On the provision of parts of forest areas for the use of forests for geological exploration of mineral resources, development of mineral deposits, placement of linear objects and structures, which are their integral part. (InRuss.).
2. Federal Law of July 29, 2017 No. 280-ФЗ "On Amending Certain Legislative Acts of the Russian Federation in order to Eliminate Contradictions in the Information of State Registers and Establish the Affiliation of a Land Plot to a Specific Land Category". (InRuss.).
3. "Code of the Russian Federation on Administrative Offenses" dated 12/30/2001 3 195-ФЗ (as amended on 12/27/2019) (as amended and supplemented, entered into force on 02/01/2020) Administrative Code of the Russian Federation Article 8.28.1 Violation requirements of forest legislation on accounting for wood and transactions with it (introduced by the Federal Law of December 28, 2013 No. 415-FZ). (InRuss.).
4. "Forest Code of the Russian Federation" dated December 4, 2006 No. 200-FZ (as amended on December 27, 2018). (InRuss.).
5. Pobedinsky A.A., Sannikov S.P., Pobedinsky V.V., Borodulin I.V. [Method for monitoring illegal tree felling using radio frequency devices and a wireless sensor network] / Sistemy. Metody. Tekhnologii [Systems. Methods Technologies], Bratsk. – 2017. – №1 (33). – PP. 118-123. (InRuss.).
6. Pobedinsky A.A., Sannikov S.P., Pobedinsky V.V., Borodulin I.V. [The method of radio-frequency monitoring of the forest fund] / Lesnoy Vestnik MGUL [Forest Herald MGUL]. – 2017. – T. 21. – № 2. – PP. 45-54. (InRuss.).
7. Pobedinsky A.A., Sannikov S.P., Pobedinsky V.V., Borodulin I.V. [Experimental study of signal characteristics during radio frequency monitoring of the forest environment] / Vestnik Povolzhskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta. Seriya: Les. Ekologiya. Prirodopol'zovanie [Bulletin of the Volga State Technological University. Series: Forest. Ecology. Nature management]. – 2017. – № 4 (36). – PP. 48-58. DOI: 10.15350 / 2306-2827.2017.4.48. (InRuss.).
8. Popov V.I. [Radio wave propagation in forests]. – M.: Hotline-Telecom. – 2017. – 392 p. (InRuss.).
9. Federal Forestry Agency of the Russian Federation FBI Avialesohrana [Electronic resource]. – Access mode: <http://www.avisles.ru/>. (InRuss.).
10. Rozhkov Yu.F., Kondakova M.Yu. [Number of classes during cluster analysis of satellite images while monitoring the state of forests] / Nauka i obrazovanie [Science and education]. – 2017. – №. 3 (87). – PP. 130-139. (InRuss.).
11. Bogdanov A.P., Karpov A.A., Demina N.A., Aleshko R.A. [Improving forest monitoring through the use of cloud technology as an element of sustainable forest management] // Sovremennyye problemy distantsionnogo zondirovaniya Zemli iz kosmosa [Current problems of remote sensing of the Earth from space]. – 2018. – Vol. 15. – №. 1. – PP. 89-100. (InRuss.).
12. Yarmishko V.T., Ignatyeva O.V., Evdokimova A.S. [Some aspects of monitoring pine forests under extreme conditions of the Kola North] // Samarskiy nauchnyy vestnik [Samara Scientific Bulletin]. – 2019. – Vol. 8. – №. 2 (27). – PP. 81-86. (InRuss.).

© **Pobedinsky A.A.** – PhD in Engineering sciences, associate Professor of the Department of Forestry, Woodworking and Applied Mechanics, Northern Trans-ural State Agricultural University, e-mail: vm993711@mail.ru; **Pobedinsky V.V.** – Grand PhD in Engineering sciences, professor of the Department of Service and Technical Operation, Ural State Forest Engineering University, e-mail: pobed@el.ru.

УДК 721.05

ПОВЫШЕНИЕ ПЛОДОРОДИЯ ПОЧВ В МЕЖДУРЯДЬЯХ МОЛОДОГО САДА

С.А. Бекузарова, И.А. Датиева, Х.И. Уртаев

В статье рассмотрены результаты исследований по методике мульчирования междурядий молодого сада с целью повышения плодородия почвы при помощи однолетних видов клевера. Однолетние виды клевера шабдар, инкарнатный и александрийский - ценный исходный материал не только для создания новых сортов лугопастбищного направления, но и для снижения токсичности почв, улучшения её плодородия. Высеваемые в междурядья однолетние виды клевера накапливают в почве биологический азот, и создают медоносную базу для пчел-опылителей. Все три вида клевера созревают в разное время, что обеспечивает создание благоприятных условий для медосбора. Более ранним является клевер инкарнатный, затем александрийский и шабдар. Такое последовательное созревание позволяет оставлять осыпавшиеся семена на месте посева в междурядья на следующий год. Сущность методики заключается в посеве смеси насекомоопыляемых культур трех видов однолетнего клевера, скашивании их в фазу созревания и перемещении травостоя в прикорневую зону деревьев, покрывая мульчирующий слой утилизированными отходами промышленности доломитовой мукой, растворенной в спиртовой барде в соотношении 2:10, добавляя в эту смесь 0,1% водной концентрации биопрепарата «Никфан», в результате чего улучшилось плодородие почв с помощью утилизированных отходов в смеси со скошенной массой 3-х видов клевера. Скашивание всей созревшей массы и частичное перемещение в прикорневую зону позволяет сохранить молодые побеги от вымерзания, сохраняя влагу почвы и ее плодородие, способствует процессу минерализации, укрепляя и подпитывая молодые корни, их устойчивость к заморозкам. На следующий год опавшие семена в междурядьях и в зоне расположения корней позволяют сохранить травостой.

Ключевые слова: мульчирование, клевер однолетний, биопрепарат Никфан, отходы промышленности, плодородии почв.

Введение

Северный Кавказ является ведущим регионом садоводства России. Здесь сосредоточено до 250 тысяч гектаров площадей садов. Проблема снижения почвенного плодородия в плодовых садах Северной Осетии остается актуальной, поскольку в условиях длительной монокультуры происходят потери органического вещества, наблюдается повсеместное ухудшение агрофизических свойств почв [1]. Для традиционных садовых агроценозов без пополнения почвы органическими и минеральными удобрениями, характерно видовое однообразие и смещение равновесия в сторону доминирующего компонента - плодового растения. Длительное отсутствие растений в междурядьях садов приводит к разрыву связей «растение - почва - почвенная биота», что способствует деградации почвы и снижению продуктивности плодовых растений [2, 3]. В последние годы, в Северной Осетии наблюдается снижение почвенного плодородия, в частности, почв сада. Традиционные, в какой-то мере консервативные технологии ухода за садом, при многократных проходах по междурядьям сельскохозяйственных машин, не всегда обоснованных рыхлениях почвы, совершенно стихийном не регулярном пополнении почвы органическим веществом, ведут к ее истощению, ухудшению агрофизических свойств [4].

Возлагаемые надежды на минеральные удобрения, как средство повышения плодородия почв, не только не принесли желаемых результатов, но и усугубили негативные процессы в почве, повышая их кислотность и разрушая почвенный поглощающий комплекс [5, 6, 8 -10].

Существующий метод полевого опытного дела не позволяет охватить изучение чрезвычайно большого количества возможных сочетаний приемов ухода за почвой, породного состава, сортов подвойных комбинаций, возрастных периодов, почвенно-климатических условий и т.д. Выявленные в условиях полевого опыта лучшие приемы по уходу за почвой при переносе в другие условия, как правило, не дают желаемых результатов [7, 8 - 15]. Все это определило актуальность поиска нами новых подходов и методов при разработке системы повышения почвенного плодородия сада, которая бы обеспечивала устранение неблагоприятных или создание оптимальных параметров почвенных свойств и режимов на каждом этапе жизненного цикла сада.

Обобщение этого опыта позволило нам разработать методику повышения плодородия почв сада применительно к многолетним культурам при помощи однолетних бобовых культур клевера

инкарнатного, шадара и александрийского. Высеваемые в междурядья однолетние виды клевера накапливают в почве биологический азот, и создают медоносную базу для пчел-опылителей. Все три вида клевера созревают в разное время, что обеспечивает создание благоприятных условий для медосбора. Более ранним является клевер инкарнатный, затем александрийский и шадар. Такое последовательного созревания позволяет оставлять осыпавшиеся семена на месте посева в междурядья на следующий год. Скашивание всей созревшей массы и частичное перемещение в прикорневую зону позволяет сохранить молодые побеги от вымерзания, сохраняя влагу почвы и ее плодородие, способствует процессу минерализации, укрепляя и подпитывая молодые корни, их устойчивость к заморозкам. На следующий год опавшие семена в междурядьях и в зоне расположения корней позволяют сохранить травостой.

Методы и материалы

Исследования проводились в учхозе Горского ГАУ им А.Б. Саламова в 2018 -2019 гг. Однолетние травы – виды клевера: инкарнатный (*Trifolium incarnatum* L.), александрийский (*Trifolium alexandrinum* L.), шадар (*Trifolium Resupinatum* L.) по 8 кг каждого вида высевали рано весной узкорядным способом (15 см междурядья). В конце июня начинает созревать клевер инкарнатный, часть семян осыпается при созревании. Спустя 10-15 дней в июле созревают остальные виды. Массу всех видов скашивали и часть полученной биомассы перемещали в приствольную зону молодых деревьев и покрывали слоем 15-20 см. После мульчирования готовили питательный раствор (из расчета 10 кг доломитовой муки растворяли в 50 л спиртовой барды и в эту смесь добавляли 0,1% водный раствор биопрепарата «Никфан» (из расчета 100 мл на 100 л воды). Полученной смесью опрыскивали мульчирующий слой площадью в один гектар. Почвы экспериментального участка – выщелоченный чернозем. Насекомоопыляемые культуры обеспечивают питанием не только опылителей этих видов клевера, но и цветков плодовых. В конце созревания их скашивали, часть биомассы перемещали в зону корней молодых деревьев, покрывая их слоем удобрений, в частности, предварительно подготовленным раствором спиртовой барды, содержащей протеин 25-28%, БЭВ (безазотистые экстрактивные вещества) -40-41%, жир 5-7%, золу – 7-8% и комплекс макро и микроэлементов (цинк, кобальт, марганец, ванадий, железо и др.), которые являются питательными веществами для микрофлоры почвы. Растворенная в спиртовой барде доломитовая мука, содержащая CaCO_3 в количестве 52 % и MgCO_3 – 42 % положительно влияют на развитие почвенной микрофлоры и корневой системы. Вносимая доломитовая мука в почву, очень медленно растворяется, а в смеси с кислой бардой растворимость ее ускоряется, и при pH барды 3,8, смесь с доломитовой мукой в соотношении 2:10 достигает нейтральной реакции. Кроме того, такая смесь снижает кислотность почвы с дополнительным введением 0,1 % водного раствора биопрепарата Никфан. Такая подкормка мульчи обеспечивает биологическую активность почв, увеличивает количество полезных аминокислот, которые являются одним из составляющих жизнедеятельности микроорганизмов почвы.

Препарат «Никфан» имеет комплексное воздействие на растения. В частности, активизирует корнеобразование, толщину стеблей, усиливает засуху и морозостойкость, повышает иммунитет растений и устойчивость к вредителям, улучшает процесс фотосинтеза растущих молодых деревьев.

Опрыскивание мульчи водным раствором биологическим удобрений приводит к изменению макроагрегатного состава почвы, способствует улучшению физических и биологических свойств почвенного покрова, усиливает разветвление корневой системы.

Результаты

Результаты исследований представлены в таблицах 1 и 2, из которых следует, что в предлагаемом варианте мульчирования скошенной массы однолетнего клевера в смеси с отходами промышленности: спиртовой барды, доломитовой муки и биопрепарата Никфан увеличивается содержание питательных веществ в почве азота, фосфора и калия, улучшается микрофлора почвы в приствольной зоне, что обеспечивает благоприятные условия для приживаемости молодых деревьев.

Кроме того, высеваемые виды однолетнего клевера, способны сохранить не только почвенное плодородие и медоносную базу для насекомых опылителей, но и снизить токсичность почв, поскольку они являются сорбентами тяжелых металлов и различных токсических элементов верхних слоев почвенного горизонта.

Таблица 1 – Содержание минеральных веществ в почве прикорневой зоны

Варианты опыта	Содержание азота NO_3 (кг/га)	Содержание фосфора P_2O_5 (кг/га)	Содержание калия K_2O (кг/га)
Перемешивание гумусового слоя с прошлогодней мульчей	146,0	58,5	125,5
Посев бобовых трав в междурядьях	170,5	61,2	128,2
Мульчирование без удобрений (фаза созревания)	178,8	67,1	134,3
Опрыскивание мульчи биопрепаратом «Никфан»	181,5	69,0	138,8
Опрыскивание мульчи биопрепаратом «Никфан» и доломитовой мукой	182,6	69,8	139,1
Опрыскивание мульчи доломитовой мукой и спиртовой бардой	186,2	70,4	140,5
Мульчирование однолетними видами клевера с доломитовой мукой, спиртовой бардой, биопрепаратом «Никфан»	189,6	72,3	142,4

Таблица 2 – Микроорганизмы в почве в приствольном слое молодых деревьев

Варианты опыта	Аммонификаторы, млн/га сухой почвы	Актиномицеты, млн/г сухой почвы	Количество микроорганизмов, тыс на 1 г сухой почвы
Перемешивание гумусового слоя с прошлогодней мульчей	118,9	0,56	4658
Посев бобовых трав в междурядья	126,5	0,61	4897
Мульчирование в фазе созревания бобовых	131,4	0,64	4978
Мульчирование и подкормка Никфаном	135,8	0,68	5232
Мульчирование и подкормка доломитовой мукой	132,1	0,62	4962
Мульчирование и подкормка спиртовой бардой	132,3	0,61	4892
Мульчирование однолетними видами клевера с доломитовой мукой, спиртовой бардой, биопрепаратом «Никфан»	139,4	0,71	5234

Заключение

Падение плодородия почв является сегодня одной из главных проблем, от которой зависит будущее развитие не только растениеводства, как отрасли сельского хозяйства, но и существования человечества в целом. Об этой проблеме сегодня говорят много, но зачастую вопросы почвенного плодородия переводят только в плоскость количества применения минеральных удобрений для выращивания сельскохозяйственных культур. Именно поэтому, суть наметившихся в настоящее время преобразований заключается в конверсии традиционного садоводства в органическое.. Полученные результаты по увеличению минерального содержания веществ в смеси с биопрепаратом Никфан

свидетельствуют, что предложенная нами методика мульчирования междурядий и пристволенной полосы деревьев способствует повышению почвенного плодородия сада, обеспечивает улучшение качественных показателей с помощью утилизированных отходов, за счет чего снижаются затраты, упрощается метод сохранения и благоприятного развития молодых плодовых деревьев, повышается его эффективность.

Литература

1. Бекузарова С.А., Трифонова М.Ф., Осикина Р.В. Характеристика видов клевера на Северном Кавказе // Журнал Известия Международной Академии аграрного образования. – С-Петербург. – 2016. – С. 38-42.
2. Бекузарова С.А., Соколова Л.В., Симова И.Т. Introduction of clover species (*Trifolium*) in the North Caucasus // Temperate crop science and breeding. Ecological and Genetic studies. – 2016. – PP. 255-270, Canada, USA.
3. Бекузарова С.А., Дулаев Т.А. Восстановление плодородия почв с помощью фитоиндикаторов // Материалы научно-практической конференции, посвященной 170-летию В.В. Докучаева «Современные проблемы плодородия черноземов». – М. – 2016. – С. 242-246.
4. Бекузарова С.А., Соколова Л.В., Комжа А.Л. Репродуктивные особенности дикорастущих видов клевера горных фитоценозов // Бюллетень Государственного Ботанического сада Ялта. – 2016. – № 20. – С. 49-54.
5. Бекузарова С.А., Бекмурзов А.Д. Фитоиндикаторы токсичности почв // Материалы докладов IV Всероссийской конференции «Биоразнообразие и рациональное использование природных ресурсов». – Владикавказ. – 2016. – С. 132-137.
6. Бекузарова С.А., Царикаева М.И., Айсханова Е.С. Состояние горных фитоценозов и методов их улучшения // Материалы Международной научно-практической конференции «Биологическое разнообразие Кавказа и юга России». – Грозный. – 2016. – С. 228-234.
7. Паршикура Н.С. Способы и пути повышения плодородия почвы орошаемых земель южных районов Таджикистана // Труды Таджикского научно-исследовательского института земледелия. – 1957 – Т. 1.
8. Попова В.П., Бузоверов А.В., Плахотин В.А. [и др.]. Технология воспроизводства плодородия почв в садах // Рекомендации / СКЗНИИСиВ – Краснодар. – 15 с.
9. Семенов Н.И. Антропогенное загрязнение экосистем сада // Сельские зори. – 2000. – № 1-2.
10. Тихонович И.А., Проворова Н.А. Пути использования адаптивного потенциала систем «растение-микроорганизм» для конструирования высокопродуктивных агро-фитоценозов // С.-х биология. – 1993. – № 5.
11. Тишлер В. Сельскохозяйственная экология // – М.: Колос – 1971. – 455 с.
12. Трунов Ю.В. Агроэкологическая оценка динамики плодородия почвы в яблоневом саду // Вестн. РАСХН. – 2002. – № 4.
13. Трусевич Г.В. Интенсивное садоводство // – М.: Россельхозиздат. – 1978. – 315 с.
14. Фисенко А.Н., Егоров Е.А., Попова В.П. Низкозатратная технология высокопродуктивных садов яблони на слаборослых подвоях // – Краснодар – 1999. – 345 с.
15. Хамова В.Ф., Юшкевич Л.В., Леонова В.В. Биологическая активность чернозема выщелоченного при минимализации основной обработки почвы в южной лесостепи Западной Сибири // Агрохимия. – М. – 2002. – № 4.

© Бекузарова С.А. – д-р с.-х. наук, профессор кафедры земледелия, растениеводства, селекции и семеноводства, ФГБОУ ВО «Горский государственный аграрный университет», заведующий лабораторией селекции и семеноводства зерновых и кормовых культур, «Северо-Кавказский научно-исследовательский институт горного и предгорного сельского хозяйства филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального научного центра «Владикавказский научный центр Российской академии наук»» (СКНИИГПСХ ВНИЦ РАН), e-mail: bekos37@mail.ru; Датиева И. А. – аспирант, мл. науч. сотр., СКНИИГПСХ ВНИЦ РАН, e-mail: inna.osennyaya@yandex.ru; Уртаев Х. И. – аспирант, СКНИИГПСХ ВНИЦ РАН, e-mail: urtaev@mail.ru.

UDC 721.05

IMPROVEMENT OF SOIL FERTILITY BETWEEN YOUNG GARDEN

S.A. Bekuzarova, I.A. Datieva, Kh.I. Urtaev

The article discusses the results of studies on the method of mulching the row-spacing of a young garden with the aim of increasing soil fertility using annual clover species. Annual clover species Shabdar, Incarnate and Alexandria are a valuable source material not only for creating new varieties of meadow pasture direction, but also for reducing soil toxicity and improving its fertility. One-year-old clovers sown in row-spacings accumulate biological nitrogen in the soil and create a honey base for pollinating bees. All three types of clover ripen at different times, which ensures the creation of favorable conditions for honey collection. Earlier is incarnate clover, then Alexandria and Shabdar. This consistent ripening allows you to leave the crumbled seeds at the sowing place in the aisle next year. The essence of the method consists in sowing a mixture of insect-pollinated cultures of three types of annual clover, mowing them in the ripening phase and moving the grass to the root zone of trees, covering the mulching layer with recycled industrial wastes, dolomite flour dissolved in alcohol bard in a ratio of 2:10, adding 0 to this mixture , 1% of the aqueous concentration of the biological product Nikfan," resulting in improved soil fertility using recyc led waste. Mowing the entire ripened mass and partial movement to the root zone allows you to save young shoots from freezing, preserving soil moisture and its fertility, contributes to the mineralization process, strengthening and nourishing young roots, their resistance to frost. The next year, fallen seeds in the aisles and in the zone of the location of the roots allow you to keep grass.

Keywords: mulching, annual clover, Nikfan biological product, industrial waste, soil fertility.

References

1. Bekuzarova S.A., Trifonova M.F., Osikina R.V. [Description of clover species in the North Caucasus] // Izvestia journal of the International Academy of Agricultural Education [Proceedings of the International Academy of Agricultural Education]. 2016. (InRuss.).
2. Bekuzarova, S. A., Sokolova L.B., Samova I.T. Introduction of clover species (Trifolium) in the Norht Caucasus // Temperate crop science and breeding. Ecological and Genetic stadies, Canada, USA. 2016. pp. 255-270.
3. Bekuzarova S. A., Dulaev T.A. [Restoration of soil fertility using phyto-indicators] // Materialy nauchno-prakticheskoy konferencii, posvyashchennoj 170-letiyu V.V. Dokuchaeva «Sovremennye problemy plodorodiya chernozemov» [Materials of the scientific-practical conference dedicated to the 170th anniversary of V.V. Dokuchaeva "Modern problems of fertility of chernozems"], 2016 . pp. 242-246. (InRuss.).
4. Bekuzarova S.A., Sokolova L.B., Komzha A.L. [Reproductive features of wild clover species of mountain phytocenoses] // Byulleten' Gosudarstvennogo Botanicheskogo sada Yalta [Bulletin of the State Botanical Garden of Yalta]. 2016. №. 20, pp. 49-54. (InRuss.).
5. Bekuzarova S.A., Bekmurzov A.D. [Phytoindicators of soil toxicity] // Materialy dokladov IV Vserossijskoj konferencii «Bioraznoobrazie i racional'noe ispol'zovanie prirodnih resursov [Materials of reports of the IV All-Russian Conference "Biodiversity and the rational use of natural resources"], 2016, pp. 132-137. (InRuss.).
6. Bekuzarova S.A., Tsarikaeva M.I., Ayskhanova E.S. [The state of mountain phytocenoses and methods for their improvement // Materialy Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii «Biologicheskoe raznoobrazie Kavkaza i yuga Rossii» [Materials of the International scientific-practical conference "Biological diversity of the Caucasus and southern Russia"]. Grozny. 2016 . pp. 228-234. (InRuss.).
7. Parshikura N.S. [Methods and ways to increase soil fertility of irrigated lands in the southern regions of Tajikistan] // Trudy Tadzhijskogo nauchno-issledovatel'skogo instituta zemledeliya [Proceedings of the Tajik Research Institute of Agriculture]. T 1. 1957. (InRuss.).
8. Popova V.P., Buzoverov A.V., Plahotin V.A. et al. [Technology of reproduction of soil fertility in gardens] // Rekomendacii [Recommendations] / SKZNIISiV. Krasnodar. p. 15. (InRuss.).
9. Semenov N.I. [Anthropogenic pollution of garden ecosystems] // Sel'skie zori [Rural Dawns]. 2000. №. 1-2. (InRuss.).

10. Tikhonovich I.A., Provorova N.A. [Ways to use the adaptive potential of plant-microorganism systems for constructing highly productive agro-phytocenoses]// S.-h biologiya [Agricultural biology]. 1993. № 5. (InRuss.).

11. Tischler V. [Agricultural ecology]. // –М.: Kolos [Ear], 1971. p. 486. (InRuss.).

12. Trunov Yu.V. [Agroecological assessment of the dynamics of soil fertility in the apple orchard] // Vestn. RASKHN [Bulletin of RAAS]. 2002. №. 4. (InRuss.).

13. Trusevich G.V. [Intensive gardening].// М.: Rosselkhozizdat, –1978. – 315 p. (InRuss.).

14. Fisenko A.N., Egorov E.A., Popova V.P. [Low-cost technology of highly productive apple orchards on dwarf rootstocks] // Krasnodar, – 1999. – 345 p. (InRuss.).

15. Khamova V.F., Yushkevich L.V., Leonova V.V. [The biological activity of leached chernozem while minimizing the main tillage in the southern forest-steppe of Western Siberia] // Агрохимия [Agricultural chemistry]. 2002. №4. (InRuss.).

© **Bekuzarova S.A.** – Doctor of Agricultural Sciences, Professor, Head. Laboratory of selection and seed production of grain and forage crops SKNIIIGPSH VSC RAS, e-mail: bekos37@mail.ru; **Datieva I.A.** - Post-graduate student, Junior Researcher, SKNIIIGPSH VSC RAS, e-mail: inna.osennyaya@yandex.ru; **Urtaev Kh. I.** – Post-graduate student, SKNIIIGPSH VSC RAS, e-mail: urtaev@mail.ru.

Уважаемые авторы журнала!!!

Все подготовленные к изданию статьи, должны соответствовать всем требованиям к оформлению.

Статьи, представляющие результаты исследований, должны включать разделы: «**Введение**», «**Методы и материалы**», «**Результаты**», «**Заключение**», «**Литература**».

Обзорные статьи также должны быть структурированы и состоять из разделов: «**Введение**», «**Обзор исследований в области...**», «**Заключение**», «**Литература**».

Рабочие языки журнала — русский и английский.

Одноколоночный макет журнала.

Параметры страницы:

- верх — 3 см;
- низ — 2,5 см;
- левое поле — 1,8 см;
- правое поле — 1,8 см;

Основной шрифт статьи «Times New Roman», размер шрифта — 11 кегль через 1 интервал (ключевые слова аннотации оформляются кеглем 10). Абзац — 0,75 см.

Размер рисунков:

- ширина — не более 17,5 см;
- высота — не более 12 см;

Название рисунков: шрифт «Arial» кеглем 8 полужирный, выравнивание по ширине (**Рис. 1.Название рисунка**). Цвет рисунка - черно-белый. Рисунки должны быть качественными, сканированные картинки не принимаются!

Размер таблицы не должен превышать 17,5 x 12 см.

Название таблиц: шрифт «Arial» кеглем 8 полужирный, выравнивание по ширине (**Таблица 1 - Название таблицы**)

Формулы, представленные в статье, должны по размеру помещаться в одну колонку, то есть иметь размер не более чем 8,5 x 5 см (шрифт «Times New Roman»).

Образец оформления статьи указан в конце журнала.

Физико-механические процессы в деревообработке

УДК 678.031:54-112

ОБЗОР ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ И ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ

Р.Г. Сафин, Г.Р. Арсланова, К.В. Валеев, Д.А. Ахметова, А.Л. Тимербаева, Р.А. Халитов

В работе рассмотрены различные биологически активные и дубильные вещества, содержащиеся в древесине лиственницы, и основные направления их применения в различных отраслях промышленности. Представлен анализ научных исследований существующих способов и современных технологий извлечения биологически активных экстрактивных веществ из древесины лиственницы.

Ключевые слова: древесина, лиственница, биологически активные вещества, экстракция.

Введение

Лиственница, произрастающая на территории Российской Федерации, является богатым источником полезных веществ, которые находят широкое применение в различных отраслях промышленности [1]. Хвоя лиственницы содержит эфирное масло (0,18 - 0,20 %), в состав которого входят α -пинен, борнеол и борнилацетат, аскорбиновая кислота (0,2 %) и клеящие вещества. В коре и в самой древесине лиственницы содержится большое количество биологически активных веществ (БАВ), к которым относятся: гликозид кониферин, камедь, катехины, флаваноиды (дигрокверцетин, арабиногалактан, таксифолина), антоцианы, органические кислоты, смолы. Помимо этого, в лиственнице содержится значительное количество дубильных веществ (ДВ) [2, 3].

Одним из самых перспективных биологически активных веществ, входящий в состав лиственницы и привлекающий внимание фармацевтических и косметических производителей, является флаваноид дигидрокверцетин (ДКВ) [4]. ДКВ считается важнейшим Р-витаминном, является потенциальным химиопрофилактическим средством, благоприятно влияющим на организм человека, способствует восстановлению тонуса кровеносных сосудов, нормализации липидного спектра крови и замедлению развития атеросклеротических бляшек [5].

Также, немаловажным флаваноидом является арабиногалактан (АГ), обладающий широким спектром иммуно-биологической активности: гастропротекторной, иммуномодулирующей, мембранотропной, что позволяет широко применять данный компонент в производстве лекарств [6, 7]. Помимо этого, арабиногалактан зачастую используют в качестве связующего вещества при производстве древесностружечных плит, с целью увеличения прочности и уменьшения их токсичности [8].

Ценным биологически активным веществом для медицинской и фармацевтической промышленности является лиственничная смола (ЛС), в состав которой входят большое количество полезных элементов [9]. Ее используют при изготовлении жевательной смолки, положительно влияющую на иммунитет человека и снимающую воспаление ротовой полости, помогающую заядлым курильщикам избавиться от этой вредной привычки. Так же лиственничную смолу используют в форме пластырей, лекарственных мазей для лечения ревматизма и подагры [10].

С древних времен люди научились применять эфирные (ЭМ) масла в медицине и косметологии. В Древнем Египте маслами спасались от палящего солнца, в Китае и Индии ими лечили, а в Римской империи и на Востоке - ухаживали за телом. Эфирные масла востребованы и в наши дни, их используют с целью обогащения лекарственных и косметических средств. Производители стали широко применять эфирные масла, как средство, оказывающее увлажняющее, очищающее, разглаживающее и омолаживающее действие на кожу, повышающее ее упругость и сопротивляемость воздействию внешних факторов [11]. Так же эфирное масло обладает успокаивающими,

дезодорирующими, антисептическими, очищающими, общеукрепляющими свойствами (стабилизирует центральную нервную систему, повышает умственную и физическую активность) [12].

Дубильные вещества из древесины используются для дубления кожи, при бурении нефтяных скважин (для поддержания вязкости буровых жидкостей), для флотации отдельных руд, а так же в качестве антиоксиданта в пищевых продуктах и для многих других целей [1].

По существующим данным, на сегодняшний день потребность в биологически активных и дубильных веществах на фармацевтическом, медицинском и косметическом рынке увеличилась. Ежегодное использование данных веществ выросло на 22 %. Этим обуславливается и высокая цена на некоторые вещества. Так, например, цена за 1 кг ДКВ составляет 3000 \$, за 1 кг АГ - 14 \$, за 1 литр ЛС - 30 \$, за 1 литр ЭМ - 25,8 \$, за 1 кг ДВ - 13 \$ [13].

В связи с большим количеством ценных веществ в древесине лиственницы и широким спектром их применения, получение биологически активных веществ является одним из перспективных направлений лесоперерабатывающих предприятий и, несомненно, является актуальным. Однако извлечение биологически активных и дубильных веществ в промышленных масштабах сопровождается рядом проблем, связанных с разделением на отдельные компоненты, регенерацией растворителей и переработкой отходов [14]. Промышленные установки сложны в исполнении и энергозатратны, а применяемые растворители довольно токсичны, и пагубно влияют на организм человека. В связи с этим, целью работы является обзор научных исследований и рассмотрение существующих способов и технологий в области извлечения биологически активных и дубильных веществ из древесины лиственницы.

Обзор исследований

Телешевым А.Т. [15] и др. авторами был предложен способ комплексной переработки древесины лиственницы. Он включает стадийную дезинтеграцию измельченного древесного сырья в роторно-пульсационном аппарате; разделение пульпы на жидкую и твердую фазы; экстрагирование растворителями с получением древесных смол и масел, АГ, ДКВ и биополимера древесины (рис. 1).

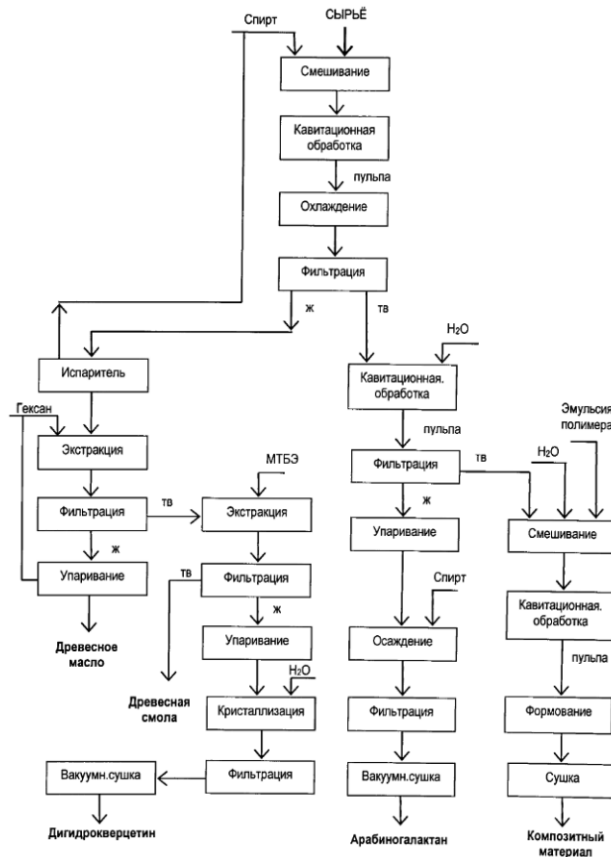


Рис. 1. Схема комплексной переработки лиственницы с выделением ДКВ, АГ, древесной смолы, древесного масла по методу Телешева А.Т.

Дезинтеграцию древесины проводят в три стадии. На первой стадии исходное древесное сырье подвергают кавитационной обработке алифатическими спиртами, представляющие собой этиловый или изопропиловый спирты, при температуре 50-60 °С до достижения частицами твердой фазы размера 0,1-0,5 мкм с последующим охлаждением до 30 °С и разделением полученной пульпы на жидкую и твердую фазы. Из жидкой фазы отгоняют алифатический спирт, сгущенный остаток экстрагируют гексаном, фильтруют с получением твердого и жидких компонентов. Твердый компонент экстрагируют метилтретбутиловым эфиром с получением фильтрата и остатка в виде древесной смолы. Фильтрат упаривают в вакууме, растворяют в деионизированной воде, кристаллизуют, фильтруют и сушат с получением дигидрокверцетина.

На второй стадии дезинтеграции твердую фазу первой стадии обрабатывают водой при температуре 90-95 °С, затем разделяют для получения древесной массы и фильтрата, который осаждают этиловым спиртом, фильтруют и сушат с получением арабиногалактана.

На третьей стадии дезинтеграции древесную массу второй стадии подвергают обработке с добавлением водной эмульсии латекса с получением модифицированной биополимера древесины.

В работе Бережного А.Г. [16] описан способ комплексной переработки древесины лиственницы (рис. 2), относящийся к фармацевтической, пищевой и косметической промышленности. Он включает в себя: измельчение комлевой части лиственницы, использование органического растворителя, не содержащего токсичные вещества, механический отжим экстракционной массы, отстаивание смеси с выделением эфирного масла, жирных органических кислот, экстракцию и выпаривание органических фаз экстракта с выделением целевых конечных продуктов. Все фазы процесса проводят в бескислородной среде, в которой обработку древесины лиственницы выполняют в две стадии: на первой стадии производится механическая обработка древесины в присутствии этилового спирта с целью получения мелкодисперсной стружки, на второй стадии производится выделение ДКВ из измельченной пульпы. Этот процесс осуществляется при помощи эмульгатора-экстрактора, позволяющего полностью экстрагировать ДКВ в спиртовую эмульсию.



Рис. 2. Схема переработки древесины лиственницы по методу Бережной А.Г.

Спиртовая эмульсия отправляется в вакуум-выпарные колонны для выделения этилового спирта, которая направляется для повторного использования в экстрактор. После вакуумного выпаривания и

процесса кристаллизации получают концентрат ДКВ.

В исследованиях, проведенных Нифантьевым Э.Е. [17], было описано аппаратное оформление способа выделения дигидрокверцетина, при котором отходы древесины совместно с водой поступали в реактор, представляющий собой роторно-пульсационное устройство (кавитатор). В кавитаторе процесс экстракции проводится одновременным разрушением биологической структуры древесины. После осуществления процесса экстракции, пульпу из кавитатора подают в фильтрующую центрифугу.

Фильтрат собирают в емкости и охлаждают. Экстракцию ДКВ из водного раствора осуществляют метилтретбутиловым эфиром. Полученный экстракт поступает в сепаратор для отделения органической жидкой фазы, которую затем направляют на выпаривание в вакуумный аппарат. Перед выпариванием экстракт пропускают через сорбент (углеродный фильтр), представляющий собой углеродное волокно. При этом получают ДКВ с выходом 2,2-2,3 мас. %.

Уминский А.А. [18] предложил способ комплексной переработки древесины лиственницы. Данный способ включает в себя экстракцию из деструктированной древесины биофлавоноидов и арабиногалактана органическим растворителем в псевдоожигенном состоянии, разделение экстракционной массы на экстракт и твердую фазу, абсорбцию органической фазы экстракта растворителем, выделение из полученных органической и водной фаз целевых продуктов. Все стадии процесса переработки древесины ведут в бескислородной среде (рис. 3).

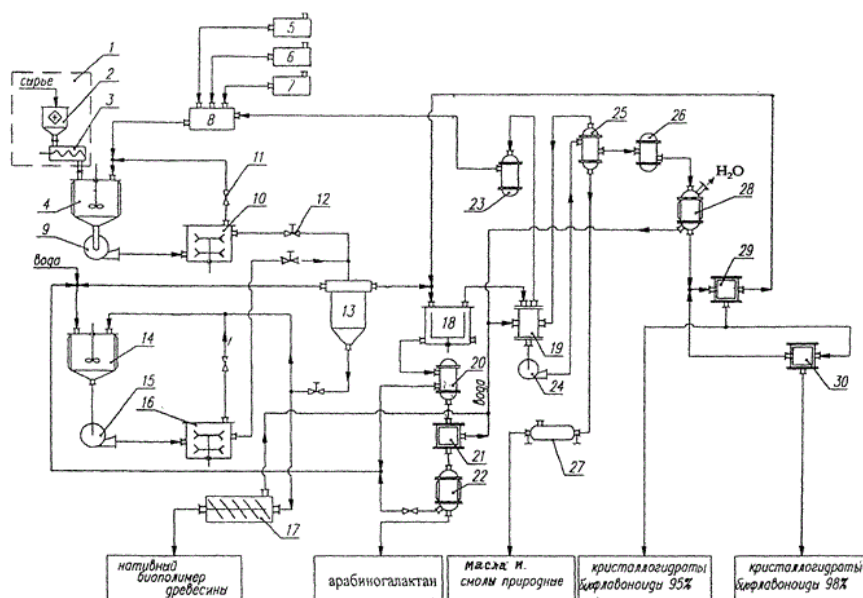


Рис. 3. Технологическая схема комплексной переработки древесины лиственницы по методу Уминского А.А.

Также Уминским А.А. [19] был описан способ переработки древесины лиственницы и способ выделения нативных биофлавоноидов. Способ включает экстракцию из древесины биологически активных веществ, извлечение компонентов экстракционной массы, разделение на концентрат и твердую фазу, абсорбцию сухого концентрата биофлавоноидов, полученных из спиртоэфирной фазы.

Способ заключается в следующем: щепу измельчают в мельнице и подают через бункер-питатель в устройство для перемешивания. Туда же вводят растворитель. В экстракционной камере смесь переходит в псевдоожигенное состояние. Через 5-10 минут экстракционную массу подают в проточную фильтрующую центрифугу. Водно-углеводородный экстракт из центрифуги собирают в сборник. Твердая фаза, собранная на стенке центрифуги, промывается водой. Промытые экстракты направляются в сборник, а промытая твердая фаза после выгрузки подается в реактор-экстрактор. Водно-спиртоэфирный экстракт из центрифуги собирается в сборнике, а промытая твердая фаза после ножевой выгрузки подается в сушильную камеру.

В другой работе Уминского А.А. [20] был представлен способ комплексной переработки отходов лиственницы с выделением природных веществ в нативном виде. Он включает в себя: измельчение древесины, смешивание с растворителями, нагрев смеси, экстракцию компонентов. Экстракцию ведут в

три стадии, на первой стадии из измельченной древесины лиственницы извлекают нативные смолы, масла, минеральные соли, применяя н-гексан и деионизированную воду. На второй стадии, после обессмоливания сырья на первой стадии, извлекают биофлавоноиды, используя этиловый спирт. На третьей стадии из сухого сырья выделяют олигосахариды деионизированной водой и получают углеводно-лигнинный активированный биополимер и арабиногалактан.

Способ переработки древесины лиственницы с выделением дигидрокверцетина и устройство для его осуществления, описанный в работе Кочетовым А.С. [21]. Способ включает в себя экстракцию биологически активных веществ из древесины, обработку органическим растворителем, разделение на экстракт и твердую фазу в виде древесно-целлюлозной массы (рис. 4). Измельченная лиственница, насыщается водно-спиртовым раствором, и подается в перемешивающее устройство, куда одновременно вводят воду. Реакционную пульпу подают в проточную фильтрующую центрифугу. Из центрифуги водно-спиртовой экстракт насыщенный биофлавоноидами собирают в сборнике и абсорбируют низкокипящим эфиром в экстракторах, где происходит расслаивание экстракционной жидкости на две фазы: спиртоэфирный экстракт, содержащий в себе биофлавоноиды и водный экстракт олигосахаридов. Эмульсии несмешивающихся фаз направляют в аппараты лиофильной сушки. Очистку сухого экстракта флавоноидов производят путем последующей абсорбцией водно-ацетоновым растворителем. Из водно-ацетонового раствора путем вакуумной отгонки ацетона выделяют биофлавоноиды в виде дигидрокверцетина и дигидрокемферола.

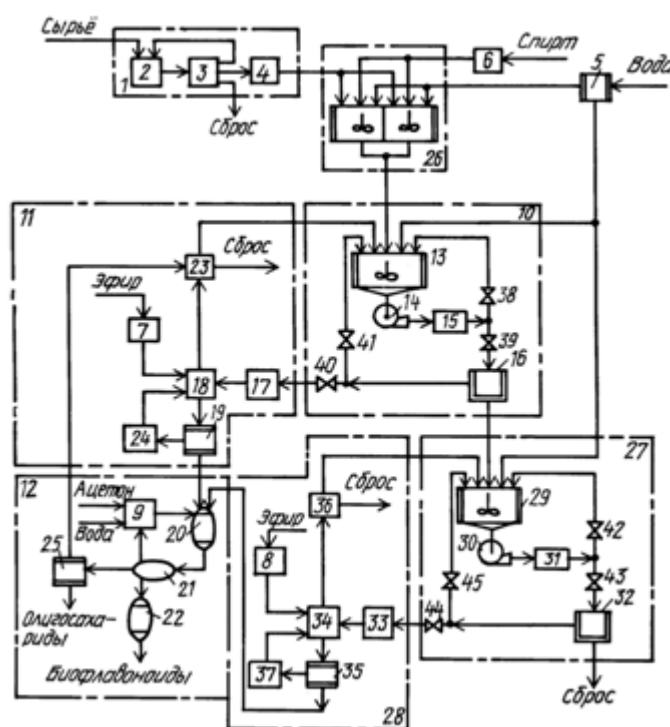


Рис. 4. Способ переработки древесины лиственницы и выделение из нее биофлавоноидов по методу Кочетова А.С.

Способ выделения дигидрокверцетина из древесины лиственницы и установка для его осуществления (рис. 5), предложенная Кислицыным А.Н. [22], включает в себя следующие этапы: древесину измельчают до мелкодисперсного состояния, экстракцию выполняют поочередно и многоступенчато, обеспечивая на каждом отдельном этапе постоянную циркуляцию. В экстрактор загружают измельченную древесину и заливают растворитель, экстрагируют при температуре, близкой к точке кипения. Каждую из порций экстрагированной древесины промывают одним растворителем, далее объединяют экстракты с последних n-ных ступеней экстракции и промывки в один объем, из которого выпаривают растворители, концентрируют выпавший осадок и выделяют из него дигидрокверцетин.

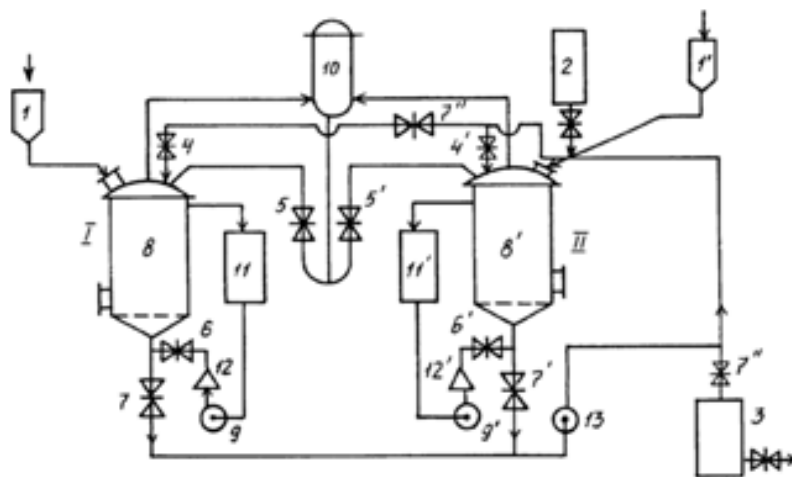


Рис. 5. Способ выделения дигидрокверцетина из древесины лиственницы по методу Кислицина А.Н.

В работе Кузнецова Б.Н. [23] была установлена закономерность формирования пористой структуры углеродных материалов. Эксперимент проводили следующим образом: кору лиственницы высушивали в течение 6 часов при температуре 105 °С, измельчали и проводили ситовый анализ. Процесс экстракции проводился в аппарате Сокслета с использованием гексана в течение 8 ч. Затем отработанную кору лиственницы высушивали и экстрагировали изопропиловым спиртом в течение 7 ч. После экстракции спиртом кору высушивали и экстрагировали водой в течение 8 ч. Далее проэкстрагированную кору отправляли на активацию, используя процесс пиролиза.

Левданским В.А. [24] был предложен способ получения дубильного экстракта из коры лиственницы. Способ включает в себя активацию коры лиственницы температурой и давлением с последующей экстракцией водно-спиртовым раствором. Перед активацией лиственницу предварительно экстрагируют растворителями, а саму активацию проводят в присутствии хлорида аммония.

В исследованиях Рязановой Т.В. [25] был описан метод извлечения дубильного концентрата из коры лиственницы. Метод состоит в поочередном экстрагировании лиственничной коры растворителем, состоящим из 1,5 % раствора едкого натра, 15 % этилового спирта и 83,5% воды, на протяжении 5 часов при 70 °С и горячей водой при 93 °С. Извлеченный концентрат нейтрализуют уксусной кислотой до 7 рН. К нейтрализованному концентрату добавляют формальдегид в количестве 2 % от дубильных веществ, выдерживают при 60 °С в течение 30 минут и упаривают до содержания воды 10-15 %.

В работе Jia Jia [26] описан способ гомогенизации, использующийся для экстракции олигомерных проантоцианидинов из коры лиственницы с использованием их в качестве индекса выхода и чистоты олигомерных проантоцианидинов. Опыт проводился следующим образом: измельченную кору лиственницы загружали в экстрактор, туда же заливали 70 %-ный этиловый спирт, соотношение твердого вещества и жидкости составляло 1:15, время гомогенизации составило 15 минут, для полного извлечения олигомерных проантоцианидинов экстракцию коры лиственницы проводили 4 раза. В этих условиях выход и чистота компонентов из коры лиственницы составляли 17,33 % и 75,46 % соответственно.

Авторами MA Chunhui, SUN Zhen, HUANG Jinming [27] было проведено исследование извлечения дигидрокверцетина из лиственницы с применением ультразвука и микроволновой обработки. Извлечение проводилось с использованием 60 %-ого этанола в качестве растворителя с соотношением твердого материала к жидкости 1:12. В течение 3 часов лиственница насыщалась этанолом. После насыщения отправлялась на микроволновую обработку в течение 10 минут, а время ультразвуковой обработки составляло 40 минут. Затем ультразвуковую экстракцию чередовали микроволновым воздействием. Выход дигидрокверцетина с ультразвуковой и микроволновой экстракцией составлял 0,034 % и 0,074 %, в то время как выход попеременной ультразвуковой и микроволновой экстракцией составлял 0,12 %, что значительно выше, чем выход только ультразвуковой и микроволновой экстракции.

Заключение

Лиственница относится к породам, в состав которых входит большое количество ценных веществ, таких как биологически активные вещества, эфирные масла, смола и дубильные вещества, которые нашли широкое применение в медицинской, фармацевтической, пищевой и других областях промышленности.

Анализ научных работ, посвященных вопросам разработки способов и технологий извлечения извлечения биологически активных и дубильных веществ из древесины лиственницы, показывает актуальность данного научного направления. Установлено, что высокая стоимость извлекаемых из лиственницы компонентов, объясняется отсутствием высокопроизводительных установок. Снижение себестоимости процесса извлечения компонентов может быть достигнуто при создании непрерывно-действующей установки. Организация непрерывного процесса переработки лиственницы будет способствовать также повышению качества извлекаемых компонентов.

Литература

1. Сафина А.В., Сафин Р. Г., Хайрутдинова А.Р., Валеев К.В, Асаева Л.Ш. Актуальное состояние отрасли комплексной переработки лиственницы // Деревообрабатывающая промышленность. - Казань: 2018. – № 1. - С. 83-91.
2. Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Малков Ю.А., Иванова С.З., Онучина Н.А., Бабкин Д.В. Биологически активные экстрактивные вещества из древесины лиственницы // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Т. 9. № 3, с.3, с. 363-367.
3. Соколов С.Я., Замотаев И.П. Справочник по лекарственным растениям // М.: Медицина. -1984. - 464 с.
4. Общие сведения о дигидрокверцетине ООО «НПО Витактив-99». [Электронный ресурс].– Режим доступа:<https://www.dkv99.ru>.
5. Ковалевская Е.Г. Оптимизация условий производства субстанции дигидрокверцетина, разработка лекарственного препарата на ее основе // автореф. дис. канд. фарм. наук. - Пятигорск: ВГМУ, 2014. - С. 5-7.
6. Медведева Е.Н., Бабкин В.А., Остроухова Л.А. Арабиногалактан лиственницы – свойства и перспективы использования // Химия растительного сырья. 2003. № 1. С. 27-37.
7. Патент 2 273 646 Российская Федерация, МПК C08B 37/00. Способ получения арабиногалактана // Кузнецова С. А., Кузнецов Б. Н., Михайлов А. Г., Скворцова Г. П.; заявитель и патентообладатель Кузнецова С. А., Кузнецов Б. Н., Михайлов А. Г., Скворцова Г. П.; - № 2005103439/04; заявл. 2005.02.10; опубл. 2006.04.10.
8. Патент 1776676 Советский Союз, МПК C08L 61/24. Связующее для древесностружечных плит // Коврижных Л.П., Эльберт А.А., Елкина Е.П., Штембах А.П., Рютина Е.Г.; заявитель и патентообладатель Коврижных Л.П., Эльберт А.А., Елкина Е.П., Штембах А.П., Рютина Е.Г.. - № 4769138; заявл. 1990.12.12; опубл. 1992.11.23.
9. Остроухова Л. А., Ралдугин В.А., Бабкин В.А., Онучина Н.А., Левчук А.А. Исследование химического состава смолы древесины лиственницы // Химия растительного сырья, 2011, № 4, с. 83-87.
10. Алексеев Е.В., Белолопоткова А.В., Вагина Е.И. и др. Зубоврачевание в России: медицина и общество // Материалы чтений, посвященных памяти профессора Г.Н. Троянского. - Москва: МГМСУ, 2013. – 156 с.
11. Сметанина Е.И., Климишина С.А. Современные лечебные косметические средства - космецевтики - как составляющая украинского фармацевтического рынка // Львовский национальный медицинский университет имени Данила Галицкого. - Киев: ТК Меганом, 2017. - С. 150-159.
12. Климишина С.О., Циснецька А.В., Рачкевич Л.В. Фармацевтична косметологія // Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького. — Тернопіль: Воля, 2009. — 368с.
13. Цены продукции ООО «Ростовская фармацевтическая фабрика». [Электронный ресурс] <https://flavitax.jimdo.com/-96-7-98-6>.
14. Саттарова З.Г., Валеев К.В., Хайрутдинова А.Р., Сайфутдинов Д.М. Комплексная переработка отходов древесины лиственницы // Деревообрабатывающая промышленность. - 2017. №3. - С.36-40.
15. Патент 2547107 Российская Федерация, МПК C09F 1/00, C08B 37/00, C07D 311/32. Способ комплексной переработки древесины лиственницы // Телешев А.Т., Казиев Г.З., Коротеев М.П.,

Кухарева Т.С., Коротеев А.М., Мишина Е.Н., Мишина В.Ю., Нифантьев Э.Е.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Московский педагогический государственный университет". - №2013147704/05; заявл. 25.10.2013; опубл. 10.04.2015, Бюл №10 – 8 с.

16. Патент 2279284 Российская Федерация: МПК А61К 36/15. Способ комплексной переработки древесины лиственницы // заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Научный Центр Прикладных Исследований "БИОТЕХПРОМ" (ООО "Научный Центр Прикладных Исследований "БИОТЕХПРОМ"). - № 2005106082/15; заявл. 04.03.2005; опубл. 10.07.2006, Бюл №19 – 6 с.

17. Патент 2180566 Российская Федерация, А61К 31/351, C07D 311/32, А61Р 29/00, А61Р 35/00, А61Р 39/06. Способ выделения дигидрокверцетина // Нифатьев Э.Е., Коротеев М.П., Казиев Г.З., Уминский А.А.; заявитель и патентообладатель Нифатьев Э.Е., Коротеев М.П., Казиев Г.З., Уминский А.А. - № 2001101592/14; заявл. 18.01.2001, опубл. 20.03.2002, Бюл. № 8 – 5 с.

18. Патент 2229490 Российская Федерация, C09F 1/00, C08B 37/00, C07D 311/40. Способ комплексной переработки древесины лиственницы, способ выделения биофлавоноидов и способ выделения арабиногалактана, полученных в процессе комплексной переработки // Уминский А.А., Уминская К.А., Писарев Р.П., Белооев Т.Т.; заявитель и патентообладатель Уминский А.А., Уминская К.А., Писарев Р.П., Белооев Т.Т. - № 2003111011/04; заявл. 18.04.2003, опубл. 27.05.2004, Бюл. №15. – 8 с.

19. Патент 2165416 Российская Федерация, C07D 311/40, C08B 37/00, C09F 1/00, C01B 31/08. Способ переработки древесины лиственницы и способ выделения нативных биофлавоноидов, полученных в процессе переработки // Уминский А.А., Уминская К.А.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество "Инвестиционная компания социальной защиты и развития малочисленных народов Севера "Титул", Уминский А.А. - № 2000111278/04; заявл. 11.05.2000, опубл. 20.04.2001, Бюл. № 11 – 16 с.

20. Патент № 2249026 Российская Федерация, C09F 1/00, C08B 37/00, C07D 311/40. Способ комплексной переработки отходов лиственницы с выделением природных веществ в нативном виде // Уминский А.А., Абрамов Я.К., Кудряшов В.К., Лунин Н.П., Уминская К.А., Мадякин В.Ф., Смолин Б.И.; заявитель и патентообладатель Уминский А.А., Абрамов Я.К., Кудряшов В.К. – № 2004102595/04; заявл. 30.01.2004, опубл. 27.03.2005, Бюл. № 9 – 11 с.

21. Патент № 2206568 Российская Федерация, C07D 311/40, C07D 311/32, B01J 8/00. Способ переработки древесины лиственницы с выделением дигидрокверцетина и устройство для его осуществления // Кочетов А.С., Кочетов С.А.; заявитель и патентообладатель ЗАО "Дормашинвест", Кочетов А.С. - № 2002107892/04; заявл. 28.03.2002, опубл. 20.06.2003, Бюл. № 17 – 13 с.

22. Патент № 2346941 Российская Федерация, C07D 311/40, C07D 311/32, B01D 11/02. Способ выделения дигидрокверцетина из древесины лиственницы и установка для его осуществления // Кислицын А.Н., Мальчиков Е.Л.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Элиор" Кислицын А.Н. - № 2007114401/04; заявл. 20.02.2009, опубл. 20.02.2009, Бюл. №5 – 10 с.

23. Кузнецов Б.Н., Головин Ю.Г., Головина В.В., Еремина А.О., Левданский В.А. Получение углеродных адсорбентов из продуктов экстракционной переработки коры лиственницы // Химия растительного сырья.-2002.-№2.-С.57-61.

24. Патент № 2124562 Российская Федерация, C14C 3/10, C14C 3/12. Способ получения дубильного экстракта из коры лиственницы / Левданский В.А., Полежаева Н.И., Еськин А.П., Кузнецов Б.Н.; заявитель и патентообладатель Институт химии и химической технологии СО РАН. – №98102170/12; заявл. 26.01.1998, опубл. 10.01.1999. – 4 с.

25. Патент № 2122033 Российская Федерация, C14C 3/00, C14C 3/10. Способ получения дубильного экстракта из коры лиственницы // Рязанова Т.В., Чупрова Н.А., Еременко О.Н. заявитель и патентообладатель Сибирский государственный технологический университет. - №96100178/12; заявл. 04.11.1996 опубл. 20.11.1998 – 4 с.

26. Jia Jia, Yang Lei, Zu YuanGang. Homogenated extraction of oligomeric proanthocyanidins from larch bark and its optimization by response surface methodology // Chemistry and Industry of Forest Products . - 2009. - №3. - С. 78-84.

27. MA Chunhui, SUN Zhen, HUANG Jinming, LIU Tingting, YANG Lei, ZU Yuangang. Extraction of

dihydroquercetin from larch wood with ultrasonic-microwave alternant method // Chemistry and Industry of Forest Products. - 2010. - №1.

© **Сафин Р.Г.** – д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Переработка древесных материалов», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), e-mail: safin@kstu.ru; **Арсланова Г.Р.** – аспирант кафедры «Переработка древесных материалов», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: 94arslanovagulshat@mail.ru; **Валеев К.В.** – аспирант кафедры «Переработка древесных материалов», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: kirval116@mail.ru; **Ахметова Д.А.** – канд.техн.наук, доцент кафедры «Переработка древесных материалов», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: pdm_d@list.ru; **Тимербаева А.Л.** – канд.техн.наук, доцент кафедры «Переработка древесных материалов», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: albina-timer@yandex.ru; **Халитов Р.А.** – д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Оборудования химических заводов», ФГБОУ ВО «КНИТУ».

УДК 678.031:54-112

REVIEW OF RESEARCHES IN THE FIELD OF EXTRACTION OF BIOLOGICALLY ACTIVE AND DUBY SUBSTANCES FROM LARCH

R.G. Safin, G.R. Arslanova, K.V. Valeev, D. A. Akhmetova, A.L. Timerbaeva, R.A. Halitov

The paper considers various biologically active and tannic substances contained in larch wood, and the main directions of their application in various industries. The analysis of scientific studies of existing methods and modern technologies for extracting biologically active extractive substances from larch wood is presented.

Keywords: wood, larch, biologically active substances, extraction.

References

1. Safina A.V., Safin R.G., Khayrutdinova A.R., Valeev K.V., Asaeva L.Sh. [The current state of the industry of integrated processing of larch] // Derevoobrabatyvayushchaya promyshlennost' [Woodworking industry]. - Kazan: 2018. No. 1. pp. 83-91. (InRuss.).
2. Babkin V.A., Ostroukhova L.A., Malkov Yu.A., Ivanova S.Z., Onuchina N.A., Babkin D.V. [Biologically active extractive substances from larch wood] // Himiya v interesah ustojchivogo razvitiya [Chemistry for Sustainable Development]. 2001.V. 9. No. 3, p. 3, pp. 363-367. (InRuss.).
3. Sokolov S.Ya., Zamotaev I.P. [Handbook of medicinal plants] M.: Medicina [Medicine]. 1984, 464 p. (InRuss.).
4. General information about dihydroquercetin LLC NPO Vitaktiv-99. Elektronnyj resurs [Electronic resource]. – Access mode: <https://www.dkv99.ru>.
5. Kovalevskaya E.G. [Optimization of the production conditions of the substance of dihydroquercetin development of a medicinal product based on it] // avtoref. dis. kand. farm. nauk [autoref. Candidate of Pharmaceutical Sciences] / Pyatigorsk: Voronezh State Medical University, 2014. pp. 5-7. (InRuss.).
6. Medvedev E.N., Babkin V.A., Ostroukhova L.A. [Larch arabinogalactan - properties and prospects of use] // Himiya rastitel'nogo syr'ya [Chemistry of plant materials]. 2003. No. 1. pp. 27-37. (InRuss.).
7. Patent 2 273 646 Russian Federation, IPC C08B 37/00. [The method of obtaining arabinogalactan] Kuznetsova S.A., Kuznetsov B.N., Mikhailov A.G., Skvortsova G.P.; Applicant and patent holder S.A. Kuznetsova, B.N. Kuznetsov, A.G. Mikhailov, G.P. Skvortsova; - No. 2005103439/04; declared 02/02/10; publ. 2006.04.10. (InRuss.).
8. Patent 1776676 Soviet Union, IPC C08L 61/24. [Binder for chipboards] Kovrizhnyh L.P., Elbert A.A., Elkina E.P., Shtembakh A.P., Ryutina E.G.; Applicant and patent holder Kovrizhnyh L.P., Elbert A.A., Elkina E.P., Shtembakh A.P., Ryutina E.G. - No. 4769138; declared December 12, 1990; publ. 1992.11.23. (InRuss.).
9. Ostroukhova L. A., Raldugin V. A., Babkin V. A., Onuchina N. A., Levchuk A. A. [A study of the chemical composition of larch wood resin] // Himiya rastitel'nogo syr'ya [Chemistry of Plant Raw Materials], 2011, No. 4, pp. 83-87. (InRuss.).
10. Alekseev E.V., Belolapotkova A.V., Vagina E.I. [Dentistry in Russia: medicine and society] // Materialy chtenij, posvyashchennyh pamyati professora G.N. Troyanskogo [Materials of readings dedicated to

the memory of Professor G.N. Trojan]. - Moscow: MGMSU, 2013. - 156 p. (InRuss.).

11. Smetanina E.I., Klimishina S.A. [Modern medical cosmetics - cosmeceuticals - as a component of the Ukrainian pharmaceutical market] // L'vovskij nacional'nyj medicinskij universitet imeni Danila Galickogo [Lviv National Medical University named after Danil Galitsky]. - Kiev: TC Meganom, 2017. pp. 150-159. (InRuss.).

12. Klimishina S.O., Tsisnetsk A.V., Rachkevich L.V. [Pharmaceutical cosmetology] // L'vivskij nacional'nyj medicinskij universitet imeni Danila Galickogo [Lviv National Medical University named after Danil Galitsky]. - Ternopil: Volia, 2009, 368 p. (InRuss.).

13. Prices of products of LLC Rostov Pharmaceutical Factory. Elektronnyj resurs [Electronic resource] <https://flavitax.jimdo.com/-96-7-98-6>.

14. Sattarova Z.G., Valeev K.V., Khayrutdinova A.R., Sayfutdinov D.M. [Complex processing of larch wood waste] // Derevoobrabatyvayushchaya promyshlennost' [Woodworking industry]. 2017. No. 3. pp.36-40. (InRuss.).

15. Patent 2547107 Russian Federation, IPC C09F 1/00, C08B 37/00, C07D 311/32 [The method of complex processing of larch wood] Teleshev A.T., Kaziev G.Z., Koroteev M.P., Kukhareva T.S., Koroteev A.M., Mishina E.N., Mishina V.Yu., Nifantiev E.E.; Applicant and patent holder Moscow State Pedagogical University Federal State-Funded Educational Institution of Higher Professional Education. - No. 2013147704/05; declared 10/25/2013; publ. 04/10/2015, Bull No. 10 - 8 pp. (InRuss.).

16. Patent 2279284 Russian Federation: IPC A61K 36/15 [The method of complex processing of larch wood] applicant and patentee Limited Liability Company "Scientific Center for Applied Research" BIOTECHPROM "(LLC" Scientific Center for Applied Research "BIOTECHPROM)". - No. 2005106082/15; declared 03/04/2005; publ. 07/10/2006, Bull No. 19 - 6 s. (InRuss.).

17. Patent 2180566 Russian Federation, A61K 31/351, C07D 311/32, A61P 29/00, A61P 35/00, A61P 39/06.[The method of isolation of dihydroquercetin] Nifatiev E.E., Koroteev M.P., Kaziev G.Z., Uminsky A.A.; Applicant and patent holder Nifatiev E.E., Koroteev M.P., Kaziev G.Z., Uminsky A.A. - No. 2001101592/14; declared 01/18/2001, publ. 03/20/2002, Bull. No. 8 - 5 s. (InRuss.).

18. Patent 2229490 Russian Federation, C09F 1/00, C08B 37/00, C07D 311/40. [The method of complex processing of larch wood, the method of isolation of bioflavonoids and the method of isolation of arabinogalactan obtained in the process of complex processing] Uminsky A.A., Uminskaya K.A., Pisarev R.P., Beloev T.T.; Applicant and patent holder A. Uminsky, Uminskaya K.A., Pisarev R.P., Beloev T.T. - No. 2003111011/04; declared 04/18/2003, publ. 05/27/2004, Bull. Number 15. - 8 p. (InRuss.).

19. Patent 2165416 Russian Federation, C07D 311/40, C08B 37/00, C09F 1/00, C01B 31/08. [A method of processing larch wood and a method for isolating native bioflavonoids obtained during processing] Uminsky A.A., Uminskaya K.A.; applicant and patent holder Open Joint-Stock Company "Investment company for social protection and development of small indigenous peoples of the North" Titul", A. Uminsky - No. 2000111278/04; application. 11.05.2000, publ. 04.20.2001, Bull. No. 11 - 16 sec. (InRuss.).

20. Patent No. 2249026 Russian Federation, C09F 1/00, C08B 37/00, C07D 311/40. [The method of complex processing of larch waste with the release of natural substances in their native form] Uminsky A.A., Abramov Y.K., Kudryashov V.K., Lunin N.P., Uminskaya K.A., Madyakin V.F., Smolin B.I.; applicant and patent holder Uminsky A.A., Abramov Y.K., Kudryashov V.K. - No. 2004102595/04; declared 01/30/2004, publ. March 27, 2005, Bull. No. 9 - 11 p. (InRuss.).

21. Patent No. 2206568 Russian Federation, C07D 311/40, C07D 311/32, B01J 8/00. [A method of processing larch wood with the release of dihydroquercetin and a device for its implementation] Kochetov A.S., Kochetov S.A.; Applicant and patent holder CJSC Dormashinvest, A. Kochetov - No. 2002107892/04; Declared March 28, 2002, publ. 06/20/2003, Bull. No. 17 - 13 p. (InRuss.).

22. Patent No. 2346941 Russian Federation :, C07D 311/40, C07D 311/32, B01D 11/02. [The method of isolation of dihydroquercetin from larch wood and installation for its implementation] Kislitsyn A.N., Malchikov E.L.; Applicant and patent holder Limited Liability Company "Elior" A. Kislitsyn - No. 2007114401/04; declared 02/20/2009, publ. 02/20/2009, bull. No. 5 - 10 s. (InRuss.).

23. Kuznetsov B.N., Golovin Yu.G., Golovin V.V., Eremina A.O., Levdansky V.A. [Obtaining carbon adsorbents from products of extraction processing of larch bark]// Himiya rastitel'nogo syr'ya [Chemistry of plant raw materials].-2002.-No.2.-P.57-61. (InRuss.).

24. Patent No. 2124562 Russian Federation, C14C 3/10, C14C 3/12. [A method of obtaining a tannic extract from larch bark] Levdansky V.A., Polezhaeva N.I., Eskin A.P., Kuznetsov B.N.; Applicant and patent

holder Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS. - No. 98102170/12; declared 01/26/1998, publ. 01/10/1999. - 4 p. (InRuss.).

25. Patent No. 2122033 Russian Federation, C14C 3/00, C14C 3/10. [A method of obtaining a tannic extract from larch bark] Ryazanova T.V., Chuprova N.A., Eremenko O.N. Applicant and patent holder Siberian State Technological University. - No. 96100178/12; declared 11/04/1996 publ. 11/20/1998 - 4 s. (InRuss.).

26. Jia Jia, Yang Lei, Zu YuanGang. Homogenated extraction of oligomeric proanthocyanidins from larch bark and its optimization by response surface methodology // Chemistry and Industry of Forest Products . - 2009. №3. pp. 78-84.

27. MA Chunhui, SUN Zhen, HUANG Jinming, LIU Tingting, YANG Lei, ZU Yuangang. Extraction of dihydroquercetin from larch wood with ultrasonic-microwave alternant method // Chemistry and Industry of Forest Products. 2010. №1.

© **Safin R.G.** – Grand PhD in Engineering sciences, Professor, Head of the Department of Wood Materials Processing, Kazan National Research Technological University (KNRTU), e-mail: safin@kstu.ru; **Arslanova G.R.** – Post-graduate student of the Department of Wood Materials Processing, KNRTU, e-mail: 94arslanovagulshat@mail.ru; **Valeev K.V.** – Post-graduate student of the Department of Wood Materials Processing, KNRTU, e-mail: kirval116@mail.ru; **Akhmetova D.A.** – PhD in Engineering sciences, Associate Professor of the Department of Wood Materials Processing, KNRTU, e-mail: pdm_d@list.ru; **Timerbaeva A.L.** – PhD in Engineering sciences, Associate Professor of the Department of Wood Materials Processing, KNRTU, e-mail: albina-timer@yandex.ru; **Halitov R.A.** – Grand PhD in Engineering sciences, Professor, Head of the Department of Equipment for Chemical Plants, KNRTU.

УДК 66-963

ВЛИЯНИЕ ОЗОНИРОВАНИЯ НА СМАЧИВАЕМОСТЬ ДРЕВЕСИНЫ

А.Х. Сафиуллина, Ш.Р. Мухаметзянов, Р.Р. Сафин, Р.З. Хайруллин

Озон может быть использован для расщепления лигнина и гемицеллюлозы во многих лигноцеллюлозных материалах. Предобработка озоном имеет следующие преимущества: она эффективно удаляет лигнин; в результате такой предобработки не образуются токсичные продукты для последующего проведения процесса; реакция проводится при комнатной температуре и атмосферном давлении. Цель данной работы заключается в изучении воздействия озона на поверхность натуральной и термомодифицированной древесины. Термическая обработка является экологически чистым способом, позволяющим изменять цвет и эксплуатационные свойства древесины. В данной статье проводится анализ влияния озонирования поверхности натуральной и термомодифицированной древесины с целью повышения адгезионных свойств при склеивании. Таким образом, возможен более экономичный расход клея и снижение эмиссии вредных летучих веществ в окружающую среду.

Ключевые слова: полимер, древесина, шпон березы, озонирование, термомодифицирование, сушка, лигнин, целлюлоза, адгезия, расход клея, эмиссия вредных веществ.

Введение

В развитии химической технологии на сегодняшний день главная тенденция заключается в увеличении производственных процессов и сокращении количества побочных продуктов. В химии и технологии возникают разнообразные окислительные процессы [1]. Одним из перспективных направлений получения промышленно-важных продуктов служит применение озона. Данное вещество рассматривается как перспективный с экологической точки зрения реагент, так как не образует токсичных продуктов превращения, а реакции озона идут при комнатной температуре и атмосферном давлении. Кроме того озон применяется в качестве окислителя, ввиду того, что его реакционная способность позволяет эффективно взаимодействовать с органическими веществами, особенно непредельными ароматическими соединениями. Стоит отметить, что количество озона, образующегося в атмосферном кислороде достаточно для деструкции различных полимерных изделий. Особенно разрушительно действует озон на эластомеры, содержащие углеродные связи в составе основной цепи

макромолекулы, к числу которых относятся различные каучуки и резины. В таком случае поверхность данных изделий мгновенно трескается и выходит из строя [1]. Под влиянием озона в растворах полимеров происходит уменьшение молекулярного веса и насыщение кислородсодержащих функциональных групп: кислот, кетонов, перекисей и т.д. Данный процесс протекает при умеренных температурах, что вызвано большой реакционной способностью озона.

Полимеры, которые содержат фенильные циклы в главной цепи медленно реагируют с озоном, а полимеры с гетероатомами вступают в реакцию гораздо быстрее. К первой группе относится полистирол - термопластичный полимер линейной структуры, являющийся продуктом полимеризации стирола. При влиянии озона на порошок полистирола значительно меняются его внешний вид и свойства: появляется желтая окраска; полученные пленки принимают хрупкую, непрозрачную форму, диэлектрические свойства становятся хуже. Анализ ИК-спектра показывает, что возрастание интенсивности поглощения происходит в области $1000-1200\text{ см}^{-1}$. В этот момент происходит структурирование и сшивание отдельных цепей, другими словами после озонирования большая часть полимера становится устойчивой к растворимости, образуя гели. Помимо этого, отмечается [2], что озонирование низкомолекулярных аналогов полистирола, таких как дифенилметана и изопропилбензола приводит к появлению нерастворимых ароматических озонидов, которые затем выпадают в осадок.

Разрушение же структуры ненасыщенных полимеров, в особенности каучуков и резин под действием озона происходит с образованием трещин на поверхности изделий, потерей механической прочности и разрушением. Основными продуктами реакции являются озониды, в которых остается связь между фрагментами углеводородной цепи по обе стороны двойной связи. При пропускании струи озона через раствор полимера в начальной стадии реакции озон поглощается практически полностью и только в момент истощения двойных связей начинается заметный проскок озона. В момент ранних стадий реакции прослеживается уменьшение вязкости. По полученным данным [2] вычисляется относительное падение молекулярного веса и число распадов цепи на один акт реакции. Природа полимера значительно влияет именно на число распадов, таким образом, наименьшее значение у хлоропрена, а наибольшее у гуттаперчи и натурального каучука.

Развитие озонных технологий и наметившаяся тенденция к снижению стоимости озона открывают новые возможности для его использования в области конверсии целлюлозосодержащего растительного сырья, подразделяющегося на древесные и травянистые растения. При непосредственной обработке озоном растительного субстрата наблюдается деструкция лигнина. Лигнин – ароматическая часть растительного сырья. Известны исследования [2], в которых проводили озонирование различных субстратов (солома, кукурузные початки, маис, хвойная, листовая древесина и др.). Методами ИК - и УФ-спектроскопии показано, что под действием озона происходит деструкция лигнина, одновременно образуются растворимые в воде продукты окисления лигнина – ароматические карбонил- и карбоксилсодержащие соединения. Проведенное исследование показало, что основные физико-химические характеристики процесса поглощения озона определяются условиями подготовки образцов растительных субстратов и параметрами озонирования. Эффективность процесса озонирования зависит от содержания воды в образцах, так как влияние озона на древесину показало, что в реакциях с древесиной принимает, в основном, озон, растворенный в воде, которая содержится в клетках древесины.

Лигнин является спутником клетчатки в древесине, его содержание составляет 20-30%. Известно, что он представляет собой неуглеводный полимер, в котором мономерными звеньями являются вещества фенольного характера. Большое количество простых фенолов образуется при химической переработке в результате деструкции древесины. В промышленности окисление лигнина применяется для отбелки целлюлозы, а также разрабатываются промышленные методы окислительной делигнификации древесины и новые методы отбелки с целью создания экологически безопасных и ресурсосберегающих технологий. Особенность отбелки - необходимость воздействия на лигнин, уже подвергавшийся химической обработке в ходе варки (остаточный лигнин), т.е. на наиболее трудно удаляемый лигнин с измененной под действием варочных реагентов структурой [3]. Для этой цели применяется озон, ввиду того, что он является сильным окислительным электрофильным реагентом, который взаимодействует с лигнином по двойным связям. В связи с этим, исследование влияния озона на древесину для получения целлюлозы особенно интересно, а вследствие этого, актуальной задачей является проведение исследований структурных изменений в древесине под воздействием озона.

Данная работа посвящена изучению воздействия озона на древесину березы. В связи с тем, что под воздействием озона происходит окисление функциональных групп древесины, а часть низкомолекулярных продуктов адсорбируется на поверхности озонированной древесины, целью данной работы является проведение процесса озонирования для повышения адгезионных свойств поверхностного слоя шпона древесины березы, чтобы при склеивании уменьшить расход клея, тем самым, понизив эмиссию вредных веществ.

Методы и материалы

Эксперименты по озонированию древесных образцов проводились в озоновой камере OZ-0500AC компании GOTECH Testing Machines Inc. и UGNLab Co., Ltd. Testing Equipment (рис. 1), предназначенной для оценки устойчивости материалов к воздействию озона. Данное оборудование оснащено анализатором на основе УФ-поглощения, который обеспечивает точное измерение концентрации озона. Озоновая камера позволяет оценить озонное старение полимерных материалов в статических и динамических условиях в присутствии заданной концентрации озона. Она способна регулировать концентрацию озона, скорость потока воздуха, температуру в соответствии с международными стандартами.

Экспериментальные исследования проводились следующим образом: в камеру озонирования на вращающуюся площадку закреплялись образцы натурального и термомодифицированного шпона березы с содержанием влажности 7 % размером 120*60 мм [4-6], затем на сенсорном экране устанавливались параметры ведения процесса в виде концентрации озона 1000 ppht и температуры среды 100 °C. Продолжительность эксперимента по озонированию поверхностного слоя древесных образцов составляла 6 часов.

Предварительное термомодифицирование образцов березового шпона проводили известным способом [7-15].

Для того, чтобы провести анализ влияния обработки озоном древесных образцов, параллельно велась выдержка контрольных образцов в лабораторном сушильном шкафу LF-25/350-VS1 при температуре 100 °C с аналогичной продолжительностью [16-18].



Рис. 1. Озоновая камера

По истечении заданного времени исследуемые образцы извлекались из камеры озонирования, а контрольные образцы из сушильной камеры. Затем поверхность образцов исследовалась на смачиваемость. Смачивание поверхности предопределяет адгезионное взаимодействие между древесиной и связующим. В данной работе для экспериментального определения краевых углов

смачивания поверхности шпона березы был выбран метод покоящейся «лежачей» капли, как наиболее простой и удобный.

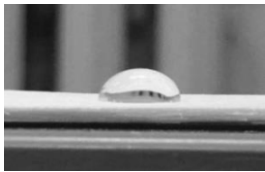
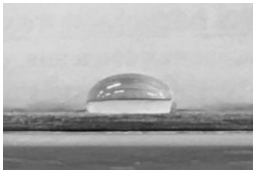
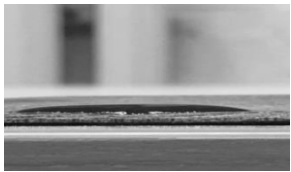
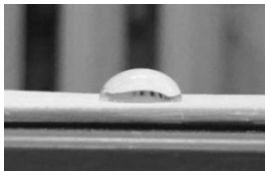
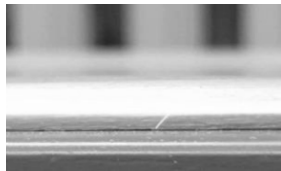
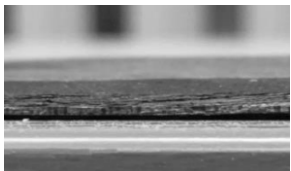
Исследуемые образцы помещались на стол в строго горизонтальном положении. Опыты на смачиваемость проводились для контрольного образца натуральной и термомодифицированной древесины, а также для образца натуральной и термомодифицированной древесины, обработанных озоном. В процессе исследования на поверхность шпона [19] наносилось по три капли воды округлой формы строго определенного объема путем выдавливания жидкости из шприца, и осуществлялась фотофиксация капли через каждые 2 секунды.

Результаты и обсуждение

В таблице 1 наглядно представлены изменения размеров и формы капли на контрольных образцах натуральной и термомодифицированной древесины, а также на образцах, подвергнутых обработке озоном.

Сравнивая полученные изображения [20-21] можно установить, что озонирование увеличивает смачиваемость поверхности целлюлозосодержащего материала.

Таблица 1 – Смачиваемость древесных образцов

Время замера	Контрольный образец, выдержанный в сушильном шкафу		Образец, обработанный озоном	
	Натуральная древесина $T_{обр} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\tau_{обр} = 6\text{ часов}$	Термомодифицированная древесина $T_{обр} = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\tau_{обр} = 30\text{ мин}$	Натуральная древесина $T_{обр} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau_{обр} = 6\text{ часов}$; $C = 1000\text{ pphm}$	Термомодифицированная древесина $T_{обр} = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau_{обр} = 30\text{ мин}$; $C = 1000\text{ pphm}$
$\tau = 0\text{ с.}$				
$\tau = 10\text{ с.}$				

На фотографии контрольного образца натуральной древесины видно, что капля не растекается по поверхности шпона и остается в состоянии покоя ещё на протяжении 180 секунд. В то время, как у образца натуральной древесины, обработанной озоном [22] отмечается быстрая адгезия капли к поверхности шпона. На фотографии видно, что капля воды, нанесенная на поверхность, растекается в течение 10 секунд [23] и покрывает подложку тонким слоем. Напротив, на фотографии контрольного образца термомодифицированной древесины видно, что капля не растекается по поверхности шпона, но остается в таком состоянии на протяжении только 120 секунд. В это время наблюдается, что на озонированном образце, предварительно прошедшем термическую обработку [24], изменение формы и размера капли наблюдается значительно быстрее. На фотографии видно, что капля воды, нанесенная на поверхность, стремительно растекается в течение 10 секунд и покрывает подложку тонким слоем. В данном случае можно сказать, что предварительно проведенное термомодифицирование шпона несколько препятствует растеканию капли по поверхности образца.

На рисунке 2 представлены графические зависимости влияния продолжительности обработки озоном на краевой угол смачивания различных образцов.

Краевой угол смачивания для образцов шпона древесины на начальном этапе составляет: для контрольного образца ТМ древесины 65° , для контрольного образца натуральной древесины 57° , для ТМ древесины, обработанной озоном 55° , а для натуральной древесины, обработанной озоном 53° . На протяжении 10 секунд наблюдается, что краевой угол смачивания капли на контрольном образце термомодифицированной древесины [25] практически не изменяется, в то время как у образца термомодифицированного шпона, обработанного озоном краевой угол смачивания стремительно понижается и достигает нулевой отметки. Аналогичные результаты наблюдаются у образцов шпона натуральной древесины. Однако можно заметить, что значения краевого угла смачивания у образцов шпона термомодифицированной древесины выше значений образцов шпона из натуральной древесины. Это объясняется тем, что происходит удаление экстрактивных веществ и снижение количества гемицеллюлоз в структуре древесины в процессе высокотемпературной обработки [26-27], тем самым, увеличивается влагостойкость образца.

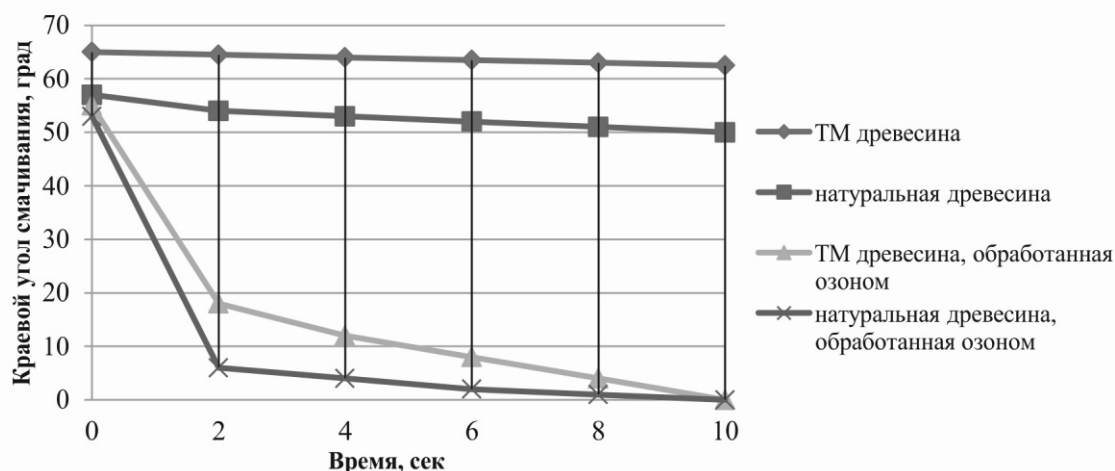


Рис. 2. График зависимости продолжительности обработки озоном на краевой угол смачивания

Заключение

На основании проведенных исследований и анализа наглядных измерений краевого угла смачиваемости древесных образцов, можно сделать вывод, что проведение процесса озонирования способствует повышению адгезионных свойств поверхностного слоя шпона, благодаря реакционной способности озона окислять и разрушать лигносодержащие продукты древесины. Это позволяет в дальнейшем уменьшить расход клея при склеивании образцов, тем самым, понизив эмиссию вредных летучих веществ.

Исследования озонирования термообработанного шпона показали более высокие показатели влагостойкости по сравнению со шпоном натуральной древесины, что позволяет производить слоистые композиционные материалы с повышенными эксплуатационными характеристиками с меньшим расходом клея.

Данная работа выполнялась при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (МК-2246.2020.8).

Литература

1. Аутлов С.А., Мамлеева Н.А., Базарнова Н.Г., Лунин В.В. Озонирование древесины осины различной влажности // Химия растительного сырья. -2007. – №. 1. – С. 25-32.
2. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями // М.: Издательство «Наука», 1974. – 324 с.
3. Мамлеева Н.А., Аутлов С.А., Базарнова Н.Г., Лунин В.В. Превращения полисахаридов в древесине при озонировании // Химия растительного сырья. 2015. – №. 4. – С. 5-13.
4. Шайхутдинова А.Р., Галяветдинов Н.Р., Шаяхметова А.Х. Исследование процессов термической модификации древесины в среде насыщенного пара // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18– №. 13. – С. 140-143.

5. Сафин Р.Р., Сафина А.В., Шаяхметова А.Х. Исследование физико-механических свойств термомодифицированной древесины березы // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18– №. 4. – С. 213-217.
6. Сафин Р.Р., Сафина А.В., Шаяхметова А.Х. Механические характеристики термодревеси березы // Деревообрабатывающая промышленность – 2015. – №. 1. – С. 31-36.
7. Сафин Р.Р., Разумов Е.Ю., Воронин А.Е., Зиятдинова А.Р., Сабиров А.Т. Ус тановка для переработки отходов древесных производств // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. – 2009. – Т. 19– №. 5. – С. 82-87.
8. Разумов Е.Ю., Белякова Е.А., Сафин Р.Р. Математическая модель процесса термомодифицирования древесины труднопропитываемых пород жидкости // Вестник технологического университета. – 2011. – №. 16. – С. 233-239.
9. Сафин Р.Р., Сафин Р.Г., Оладышкина Н.А., Разумов Е.Ю., Хасаншин Р.Р., Кайнов П.А., Кузьмин И.А., Мазохин М.А., Шайхутдинова А.Р., Ахтямова Т.Н., Воронин А.Е. Способ сушки и термической обработки древесины // патент на изобретение RUS № 2425305. Заявка № 2010108198/06 от 04.03.2010.
10. Белякова Е.А., Сафин Р.Р., Бодылевская Т.А. Разработка методики классификации термомодифицированной древесины с помощью цветовой гаммы // Деревообрабатывающая промышленность. – 2013. – №. 1. – С. 30-34.
11. Сафин Р.Р., Хасаншин Р.Р., Разумов Е.Ю., Сафин Р.Г., Данилова Р.В., Кайнов П.А., Оладышкина Н.А., Белякова Е.А. Способ термической обработки древесины // патент на изобретение RUS № 2453425. Заявка № 2011101723/13 от 18.01.2011.
12. Galyavetdinov N.R., Khasanshin R.R., Safin R.R., Safin R.G., Razumov E.Y. The usage of wood wastes in the manufacture of composite materials // International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM 15th. – 2015. – С. 779-786.
13. Safin R.R., Voronin A.E., Shaikhutdinova A.S., Nazipova F.V., Kaynov P.A. Method of rational use of waste of timber industries // International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM 15th. – 2015. – С. 699-706.
14. Tuntsev D.V., Safin R.R., Hismatov R.G., Halitov R.A., Petrov V.I. The mathematical model of fast pyrolysis of wood waste // Proceedings of 2015 International Conference on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems, MEACS 2015. – 2015. – С. 7414929.
15. Сафин Р.Р., Хасаншин Р.Р., Разумов Е.Ю. Промышленная установка по термомодифицированию пиломатериалов в среде топочных газов // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – №. 16. – С. 122-124.
16. Сафин Р.Р., Мухаметзянов Ш.Р., Кайнов П.А., Шаяхметова А.Х. Методика расчета установки вакуумно-кондуктивной сушки пиломатериалов с использованием теплового насоса // Вестник московского государственного университета леса - лесной вестник– 2015.– Т. 19– №. 2. – С. 96-102.
17. Сафин Р.Р., Мухаметзянов Ш.Р. Эффективное использование энергоресурсов в процессах сушки древесины // Современные задачи инженерных наук сборник научных трудов VI-ого Международного научно-технического Симпозиума «Современные энерго- и ресурсосберегающие технологии СЭТТ - 2017. – 2017. – С. 139-142.
18. Разумов Е.Ю., Мухаметзянов Ш.Р. Система очистки газов выделяемых в процессе термомодифицирования древесины // Актуальные проблемы лесного комплекса. – 2010. № 27. – С. 100-102.
19. Мухаметзянов Ш.Р. Способ обработки термомодифицированной древесины // Деревообрабатывающая промышленность. – 2012. № 2. – С. 035-039.
20. Шайхутдинова А.Р., Мухаметзянов Ш.Р. Аппаратурное оформление процесса термомодифицирования и подсушки пиломатериалов в среде насыщенного водяного пара // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. Т. 17. № 5. – С. 87-89.
21. Назипова Ф.В., Мухаметзянов Ш.Р. Ус тановка для термической обработки измельченной древесины // Деревообрабатывающая промышленность – 2014. – №. 3. – С. 49-51.
22. Shaikhutdinova A.R., Safin R.R., Nazipova F.V. Thermal modification of wood in production of finishing materials // Solid state phenomena. - 2017. – Т. 265 SSP – С.171-176.
23. Сафин Р.Р., Мухаметзянов Ш.Р., Мухаметзянова З.Р. Исследование скорости удаления влаги из предварительно нагретой древесины в среде пониженного давления // Вестник технологического

университета. – 2016. – Т. 19– №. 8. – С. 65-67.

24. Шайхутдинова А.Р., Сафин Р.Р. Сравнительный анализ технологий термомодифицирования с позиции повышения биостойкости древесины // Деревообрабатывающая промышленность. – 2017. № 1. – С. 43-48.

25. Кайнов П.А., Мухаметзянов Ш.Р., Хакимзянов И.Ф. Применение энергосберегающих мероприятий в процессах сушки пиломатериалов сырья // Энергетика Татарстана. – 2015. – №. 2(38). – С. 73-77.

26. Пузаков В.Е., Сафин Р.Р., Губернаторов В.В. Исследования воздействия ультрафиолетового излучения на свойства древесины // Актуальные проблемы лесного комплекса. – 2017. № 48. – С. 68-71.

27. Сафин Р.Р., Ахунова Л.В. Влияние температуры термического модифицирования древесного наполнителя на биодеструкцию композита // Деревообрабатывающая промышленность. – 2016. № 2. – С. 36-40.

© Сафиуллина А.Х. – ассистент кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»); e-mail: ShayaAlbina@mail.ru; Мухаметзянов Ш.Р. – канд. техн. наук, доцент кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: joker775.87@mail.ru; Сафин Р.Р. – д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ», cfaby@mail.ru; Хайруллин Р.З. – канд. биол. наук, доцент кафедры «Промышленной безопасности», e-mail: co1979@yandex.ru.

UDC 66-963

THE EFFECT OF OZONATION ON THE WETTABILITY OF WOOD

A.Kh. Safiullina, Sh.R. Mukhametzyanov, R.R. Safin, R.Z. Khayrullin

Ozone can be used to break down lignin and hemicellulose in many lignocellulosic materials. Ozone pretreatment has the following advantages: it effectively removes lignin; as a result of such pretreatment, toxic products are not formed for the subsequent process; the reaction is carried out at room temperature and atmospheric pressure. The purpose of this work is to study the effects of ozone on the surface of natural and thermally modified wood. Thermal treatment is an environmentally friendly method that allows you to change the color and performance properties of wood. This article analyzes the effect of ozonation of the surface of natural and thermally modified wood in order to increase the adhesive properties during bonding. Thus, a more economical consumption of glue and a reduction in the emission of harmful volatile substances into the environment are possible.

Keywords: polymer, wood, birch veneer, ozonation, thermal modification, drying, lignin, cellulose, adhesion, adhesive consumption, emission of harmful substances.

References

1. Autlov S.A., Mamleeva N.A., Bazarnova N.G., Lunin V.V. [Ozonation of aspen wood of various humidity] // Himiya rastitelnogo sirya [Chemistry of plant materials]. 2007. No. 1. pp. 25-32. (InRuss.).
2. Razumovsky S.D., Zaikov G.E. [Ozone and its reactions with organic compounds] // М.: Izdatelstvo «Nauka» [Publishing house "Science"], 1974. - 324 p. (InRuss.).
3. Mamleeva N.A., Autlov S.A., Bazarnova N.G., Lunin V.V. [Transformation of polysaccharides in wood during ozonation] // Himiya rastitelnogo sirya [Chemistry of plant raw materials]. 2015. No. 4. pp. 5-13. (InRuss.).
4. Shaihutdinova A.R., Galyaveddinov N.R., Shayahmetova A.H. [Investigation of the processes of thermal modification of wood in a saturated steam environment] // Vestnik tekhnologicheskogo universiteta [Bulletin of the Technological University]. - 2015. - Т. 18. No. 13. pp. 140-143. (InRuss.).
5. Safin R.R., Safina A.V., Shayahmetova A.H. [Investigation of the physicomechanical properties of thermally modified birch wood] // Vestnik tekhnologicheskogo universiteta [Bulletin of the Technological University]. - 2015. - Т. 18. No. 4. - pp. 213-217. (InRuss.).
6. Safin R.R., Safina A.V., Shayahmetova A.H. [Mechanical characteristics of thermal birch] // Derevoobrabatyvayushchaya promyshlennost' [Wood industry]. - 2015. No. 1. pp. 31-36. (InRuss.).

7. Safin R.R., Razumov E.Yu., Voronin A.E., Ziatdinova A.R., Sabirov A.T. [Installation for processing waste wood production] // Voprosy sovremennoj nauki i praktiki. Universitet im. V.I. Vernadskogo [Questions of modern science and practice. University named after IN AND. Vernadsky]. - 2009. - T. 19. No. 5. pp. 82-87. (InRuss.).
8. Razumov E.Yu., Belyakova E.A., Safin R.R. [A mathematical model of the process of thermal modification of wood of hard-to-absorb liquids] // Vestnik tekhnologicheskogo universiteta [Bulletin of Technological University]. - 2011. No. 16. pp. 233-239. (InRuss.).
9. Safin R.R., Safin R.G., Oladyshkina N.A., Razumov E.Yu., Khasanshin R.R., Kainov P.A., Kuzmin I.A., Mazokhin M.A., Shaykhutdinova A.R., Akhtyamova T.N., Voronin A.E. [The method of drying and heat treatment of wood] // Patent for invention RUS No. 2425305. Application No. 2010108198/06 of 03/04/2010. (InRuss.).
10. Belyakova E.A., Safin R.R., Bodylevskaya T.A. [Development of methods for the classification of thermally modified wood using colors] // Derevoobrabatyvayushchaya promyshlennost' [Wood industry]. - 2013. No. 1. pp. 30-34. (InRuss.).
11. Safin R.R., Khasanshin R.R., Razumov E.Yu., Safin R.G., Danilova R.V., Kainov P.A., Oladyshkina N.A., Belyakova E.A. [The method of heat treatment of wood] // patent for invention RUS No. 2453425. Application No. 2011101723/13 of 01/18/2011. (InRuss.).
12. Galyavetdinov N.R., Khasanshin R.R., Safin R.R., Safin R.G., Razumov E.Y. The usage of wood wastes in the manufacture of composite materials // International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM 15th. – 2015. pp. 779-786.
13. Safin R.R., Voronin A.E., Shaikhutdinova A.S., Nazipova F.V., Kaynov P.A. Method of rational use of waste of timber industries // International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM 15th. – 2015. pp. 699-706.
14. Tuntsev D.V., Safin R.R., Hismatov R.G., Halitov R.A., Petrov V.I. The mathematical model of fast pyrolysis of wood waste // Proceedings of 2015 International Conference on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems, MEACS 2015. – 2015. pp. 7414929. (InRuss.).
15. Safin R.R., Khasanshin R.R., Razumov E.Yu. [Industrial installation for thermal modification of lumber in the environment of flue gases] // Vestnik tekhnologicheskogo universiteta [Bulletin of Kazan Technological University]. - 2013. - №. 16. pp. 122-124. (InRuss.).
16. Safin R.R., Muhametzyanov Sh.R., Kainov P.A., Shayahmetova A.H. [Calculation procedure for the installation of vacuum-conductive drying of lumber using a heat pump] // Vestnik moskovskogo gosudarstvennogo universiteta lesa - lesnoj vestnik [Bulletin of Moscow State Forest University - Forestry Bulletin]. - 2015.– V. 19– No. 2. pp. 96-102. (InRuss.).
17. Safin R.R., Mukhametzyanov Sh.R. [Efficient use of energy in wood drying] // Sovremennyye zadachi inzhenernykh nauk sbornik nauchnykh trudov VI-ogo Mezhdunarodnogo nauchno-tekhnicheskogo Simpoziuma «Sovremennyye energo- i resursosberegayushchiye tekhnologii SETT - 2017 [Modern tasks of engineering sciences collection of scientific papers of the VIth International Scientific and Technical Symposium "Modern energy and resource-saving technologies SETT - 2017]. - 2017. pp. 139-142. (InRuss.).
18. Razumov E.Yu., Mukhametzyanov Sh.R. [Gas purification system emitted in the process of wood thermal modification] // Aktual'nyye problemy lesnogo kompleksa [Actual problems of the forest complex]. - 2010. No. 27. pp. 100-102. (InRuss.).
19. Mukhametzyanov Sh.R. [The method of processing thermally modified wood] // Derevoobrabatyvayushchaya promyshlennost' [Woodworking industry]. - 2012. No. 2. pp. 035-039. (InRuss.).
20. Shaikhutdinova A.R., Mukhametzyanov Sh.R. [Hardware design of the process of thermal modification and drying of lumber in saturated steam] // Vestnik tekhnologicheskogo universiteta [Bulletin of Kazan Technological University]. - 2014. Vol. 17. No. 5. pp. 87-89. (InRuss.).
21. Nazipova F.V., Mukhametzyanov Sh.R. [Installation for heat treatment of crushed wood] // Derevoobrabatyvayushchaya promyshlennost' [Woodworking industry]. - 2014. - No. 3. - pp. 49-51. (InRuss.).
22. Shaikhutdinova A.R., Safin R.R., Nazipova F.V. Thermal modification of wood in production of finishing materials // Solid state phenomena. - 2017.- T. 265 SSP - pp.171-176.
23. Safin R.R., Mukhametzyanov Sh.R., Mukhametzyanova Z.R. [Investigation of the rate of moisture removal from preheated wood in a medium of reduced pressure] // Vestnik tekhnologicheskogo universiteta [Bulletin of the Technological University]. - 2016. - T. 19– No. 8. - pp. 65-67. (InRuss.).

24. Shaikhutdinova A.R., Safin R.R. [Comparative analysis of thermal modification technologies from the position of increasing wood biostability] // Derevoobrabatyvayushchaya promyshlennost' [Wood industry]. - 2017. No. 1. - pp. 43-48. (InRuss.).

25. Kainov P.A., Mukhametzyanov Sh.R., Khakimzyanov I.F. [The use of energy-saving measures in the drying processes of lumber raw materials] // Energetika Tatarstana [Energy of Tatarstan]. – 2015.– No. 2 (38). - pp. 73-77. (InRuss.).

26. Puzakov V.E., Safin R.R., Governors V.V. [Studies of the effects of ultraviolet radiation on the properties of wood] // Aktual'nyye problemy lesnogo kompleksa [Actual problems of the forest complex]. - 2017. No. 48. - pp. 68-71. (InRuss.).

27. Safin R.R., Akhunova L.V. [The effect of the temperature of thermal modification of wood filler on the biodegradation of the composite] // Derevoobrabatyvayushchaya promyshlennost' [Wood industry] - 2016. No. 2. - pp. 36-40. (InRuss.).

© **Safiullina A.Kh.** – Assistant of the Department of Architecture and Design of Wood Products, Kazan National Research Technological University (KNRTU), e-mail: ShayaAlbina@mail.ru; **Mukhametzyanov Sh.R.** – PhD in Engineering sciences, Associate Professor of the Department of Architecture and design of wood products, KNRTU, e-mail: joker775.87@mail.ru; **Safin R.R.** – Grand PhD in Engineering sciences, Professor, Head of the Department of Architecture and Design of Wood Products, KNRTU, e-mail: cfaby@mail.ru; **Khayrullin R.Z.** – PhD, Associate Professor of the Department of Industrial Safety, KNRTU, e-mail: co1979@yandex.ru.

УДК 674.816

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА МАССОПРОВОДНОСТИ С УЧЕТОМ СЛОЖНОГО СТРОЕНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ КЛЕТОК В ПРОЦЕССЕ ЭКСТРАКЦИИ

А.В. Сафина, Г.Р. Арсланова, Д.Ф. Зиятдинова, Д.А. Ахметова, Р. Г. Сафин, Р.А. Халитов

В работе представлен обзор существующих подходов к определению коэффициентов массопроводности и молекулярной диффузии в процессе экстрагирования, характеризующих различные стороны процесса. Описаны основные закономерности диффузионных процессов экстракции растительного сырья, обусловленные специфическим строением клеточных стенок. Представлено математическое описание процесса экстракции растительного сырья с учетом влияния факторов диффузионного и гидромеханического характера, оказывающих существенное влияние на процесс массопередачи. Приведены экспериментальные исследования кинетики процесса экстрагирования биологически активных веществ из коры ивы и рассчитаны коэффициенты массопроводности.

Ключевые слова: биологически активные вещества, экстракция, коэффициент массопроводности, ива.

Введение

Извлечение целевых веществ из растительного сырья является одним из перспективных на сегодняшний день процессов в химической, деревоперерабатывающей и других отраслях промышленности. Актуальность данного направления обусловлена, в первую очередь, наличием в древесине, коре и зелени лиственных и хвойных пород биологически активных веществ (БАВ), позволяющих оказывать влияние на биологические процессы, протекающие в организме [1-3]. Главной стадией в технологии получения БАВ из растительного сырья является процесс экстракции, заключающийся в извлечении полезных веществ из капиллярно-пористого твердого тела путем избирательной растворимости [4]. Экстрагирование происходит путем диффузии извлекаемых веществ из пор растительных клеток в окружающую жидкую среду. При моделировании массообменного процесса экстрагирования БАВ из растительного сырья можно выделить следующие стадии: прохождение растворителя через поверхностный слой растительной клетки; растворение веществ, находящихся в полостях клетки и на ее стенках; массоперенос веществ через клеточные стенки путем

диффузии; массоотдача веществ от поверхности материала в окружающую жидкую среду. Данное разделение на этапы необходимо для оценки основных сил, препятствующих массообменному процессу.

Основные трудности, возникающие при математическом описании процесса экстракции, заключаются в наличии многочисленных факторов диффузионного и гидромеханического характера, оказывающих существенное влияние на процесс массопередачи. Скорость экстрагирования определяется движущей силой процесса (как разница концентраций экстрагируемого вещества в жидкости, заполняющей поры сырья, и в основной массе растворителя, находящегося в контакте с поверхностью твердых частиц) и диффузионным сопротивлением на каждой стадии. Соответственно два кинетических коэффициента – коэффициент массопроводности a_m и молекулярный коэффициент диффузии D – характеризуют две различные стороны процесса экстрагирования. Коэффициент D отражает только диффузионные свойства твердых частиц в экстрагенте, зависящие исключительно от температуры и концентрации [5]. Наибольшие трудности вызывает расчет коэффициента массопроводности в процессе экстракции растительного сырья, осложненного клеточным строением.

Поэтому целью настоящей работы является рассмотрение массообменного процесса экстрагирования БАВ на различных стадиях, оценка основных сил, препятствующих массопередаче и определение коэффициента массопроводности с учетом влияния факторов диффузионного и гидромеханического характера.

Объекты и методы исследования

Экстрагирование растительного материала, имеющего клеточную структуру, является сложным физико-химическим процессом. Осложняется он специфическим строением растительной клетки, зачастую, имеющую две стенки – первичную и вторичную (рис. 1).

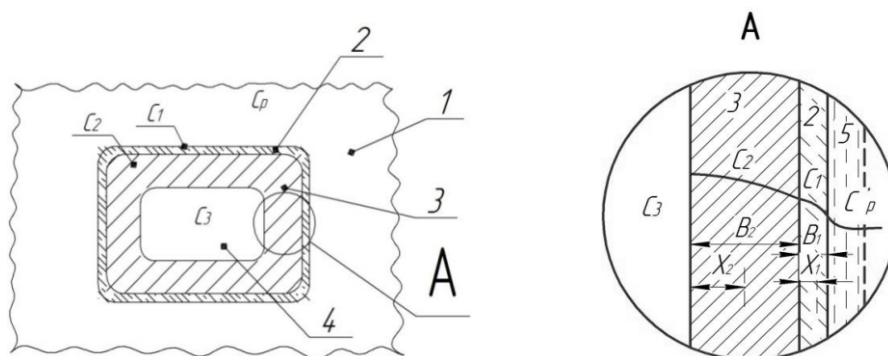


Рис. 1. Растительная клетка в экстрагенте: 1 – экстрагент с концентрацией C_p ; 2 – первичная стенка растительной клетки с концентрацией экстрагента на поверхности C_1 ; 3 – вторичная стенка растительной клетки с концентрацией экстрагента на поверхности C_2 ; 4 – полость клетки с концентрацией вещества C_3 ; 5 – диффузионный пограничный слой

При процессе экстрагирования каждая из стенок растительной клетки имеет свою массопроводность. Концентрацию экстрагента в первичной стенке обозначим через C_1 , во вторичной – C_2 . Тогда дифференциальные уравнения диффузии для первичной и вторичной стенок запишутся соотношениями:

$$\frac{\partial C_1}{\partial \tau} = a_{m1} \frac{\partial^2 C_1}{\partial x_1^2}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial \tau} = a_{m2} \frac{\partial^2 C_2}{\partial x_2^2}, \quad (2)$$

с начальными условиями:

$$C_1(x_1; 0) = C_n, \quad (3)$$

$$C_2(x_2; 0) = C_n, \quad (4)$$

Граничные условия на наружной поверхности первичной стенки запишется соотношением:

$$a_{m1} \frac{\partial C_1}{\partial x_1} \Big|_{x_1=B_1} = \beta(C_{1п} - C_p^*), \quad (5)$$

где C_n – начальная концентрация БАВ в растительной клетке;
 x_1 – текущее значение толщины первичной стенки;
 a_m – коэффициент массопроводности, соответствующий первичной и вторичной стенке;
 β – коэффициент массоотдачи,
 C_p^* – концентрация растворителя.

Условия на границе между первичной и вторичной стенками запишется соотношением:

$$a_{m1} \frac{\partial C_1}{\partial x_1} \Big|_{x_1=0} = a_{m2} \frac{\partial C_2}{\partial x_2} \Big|_{x_2=B_2}, \quad (6)$$

Граничные условия внутренней поверхности вторичной стенки запишется следующим образом:

$$C_2(0; \tau) = C_3. \quad (7)$$

Твердый скелет экстрагируемого сырья оказывает существенное влияние на диффузионный процесс переноса веществ. За счет него происходит блокировка диффузионного потока, а следствие и замедление диффузионного переноса. Поэтому для определения коэффициента массопроводности пористого сырья можно воспользоваться соотношением:

$$a_m = m_p D. \quad (8)$$

где m_p – объемная доля пор, заполненных растворителем.

Коэффициенты массопроводности можно определить по формулам, основанным на коэффициенте свободной диффузии. Для диффузии частиц с низкой молекулярной массой в растворителях предложена зависимость [6]:

$$D = - \frac{RT}{N_0} \cdot \frac{1}{6\pi r \eta}. \quad (9)$$

где R – универсальная газовая постоянная;
 T – абсолютная температура;
 N_0 – число Авогадро;
 η – вязкость экстрагента;
 r – радиус диффундирующих молекул.

В работе [6] также предложена зависимость для расчета коэффициента диффузии для формы тела – неограниченная пластина:

$$D = \frac{9,21R^2}{\pi^2 \tau} \left(\lg \frac{8}{\pi^2} - \lg \frac{\bar{c} - c_1}{c_0 - c_1} \right), \quad (10)$$

Для формы – шар:

$$D = \frac{2,3R^2}{\pi^2 \tau} \left(\lg \frac{6}{\pi^2} - \lg \frac{\bar{c} - c_1}{c_0 - c_1} \right). \quad (11)$$

где $\bar{C}$ – средняя концентрация БАВ.

При использовании зависимости химического потенциала от активности и соотношений материального баланса для бинарной системы предложена формула:

$$D = \frac{RT}{N_0} \cdot \frac{1}{\eta 6\pi r} \cdot \frac{X_A}{V_B C_A} \cdot \frac{d \ln Y_A X_A}{d \ln X_A}. \quad (12)$$

где X_A – мольная доля компонента А;
 Y_A – коэффициент активности;
 C_A – объемная концентрация, моль/см³;
 V_B – мольный объем компонента В.

Множитель $\frac{d \ln Y_A X_A}{d \ln X_A}$ позволяет частично предвидеть изменение коэффициента диффузии с изменением концентрации.

Для диффузии веществ в разбавленных водных растворах предложена эмпирическая формула [7]:

$$D = 14 \cdot 10^{-5} \mu_B^{-1} V_1^{-0,6}. \quad (13)$$

где μ_B - вязкость воды, Па·с;

V_1 - мольный объем диффундирующего вещества, см³/моль.

В работе [8] предложено определять коэффициент массопроводности как произведение коэффициента свободной диффузии на факторы, учитывающие различные влияния.

При учете влияния удлинения пор на примере плоского пористого тела с капиллярами, оси которых составляют угол φ с плоской поверхностью, вводится коэффициент удлинения пор α :

$$\alpha = \frac{x}{\sin \varphi}, \quad (14)$$

Также авторами [9] Было предложено соотношение, основанное на приближенном подсчете осредненного пути огибания глобул молекулярным потоком:

$$\alpha = 1 + 0,274 (1 - m_p), \quad (15)$$

Если размер диффундирующих частиц r сопоставим с размером капилляра r_k , то сказывается тормозящее влияние стенок, которое учитывается множителем:

$$\frac{1}{1 + 2,4 \frac{r}{r_k}}. \quad (16)$$

Товбина З. М. [10] указывает на аномальные свойства водных растворов в порах гидрофильных сорбентов. Структурирующее действие поверхности приводит к увеличению вязкости, которое замедляет диффузионный перенос. Относительное увеличение вязкости $\frac{\eta}{\eta_0}$ зависит от радиуса капилляров и сильно возрастает с уменьшением этого радиуса.

Указанные выше закономерности и их количественная оценка концентрируются в окончательной формуле, определяющей коэффициент массопроводности [11]:

$$a_m = \frac{m_p \cdot \eta / \eta_0}{[1 + 0,274 (1 - m_p)]^2 (1 + 2,4 \frac{r}{r_k})}. \quad (17)$$

Анализ вышеприведенных зависимостей для расчета коэффициентов массопроводности показывает, что они не учитывают сложное строение растительных клеток, из которых экстрагируются ценные компоненты. Экспериментальное определение точных значений коэффициентов массопроводности для первичной и вторичной стенок клетки на современном этапе связано с большими трудностями, поэтому для проведения инженерных расчетов процесса экстрагирования можно воспользоваться приближенным значением коэффициента массопроводности, определенном при допущении однородности растительного сырья.

Удельный поток массы извлекаемых веществ определяется соотношением:

$$q_m = \frac{\Delta m}{\Delta \tau \cdot f \cdot V}, \quad (18)$$

где f - удельная поверхность частиц, м²/м³;

V - объем экстрагируемого сырья, м³;

Δm - изменение массы БАВ в древесине за время $\Delta \tau = \tau_2 - \tau_1$.

С другой стороны удельный поток массы определяется законом Фика:

$$q_m = -a_m \frac{\Delta C}{\Delta n}, \quad (19)$$

где $\Delta C = C_{w0} - C_{wn}$ - разность концентрации БАВ в центре клетки и на ее поверхности;

Δn - эквивалентный размер частицы.

Совместное решение уравнений (18) и (19) позволяет рассчитать приближенное значение коэффициента массопроводности растительного сырья:

$$a_m = \frac{\Delta m \cdot \Delta n}{\Delta \tau \cdot f \cdot V \cdot \Delta C}. \quad (20)$$

В качестве примера рассмотрим процесс экстрагирования БАВ из измельченной строганной древесины (шпона). На рисунке 2 представлена упрощенная расчетная схема процесса экстрагирования компонентов из древесной частицы в виде бесконечной пластины.

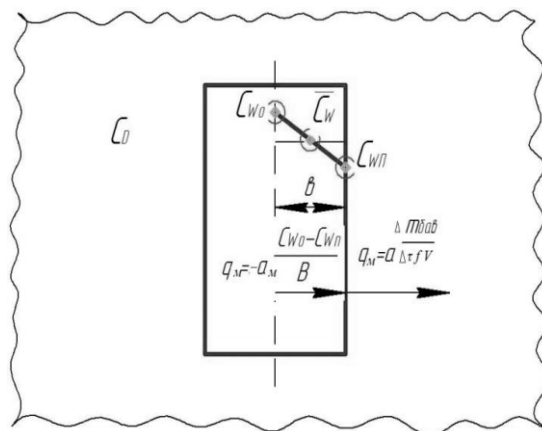


Рис. 2. Расчетная схема процесса экстрагирования БАВ из бесконечной пластины

Допускаем, что концентрация на поверхности древесной частицы $C_{W\Pi}$ находится в равновесии с концентрацией в растворе C_D .

$$C_{W\Pi} = C_W^* = K_p \cdot C_D, \quad (21)$$

где K_p – коэффициент равновесия.

При экспоненциальном характере равновесной зависимости можно воспользоваться соотношением:

$$C_W^* = \exp\left(A - \frac{B}{C_D}\right), \quad (22)$$

$$C_D^* = \frac{B}{A - \ln C_W}, \quad (23)$$

При параболическом характере:

$$C_W^* = a \cdot C_D^n, \quad (24)$$

$$C_D^* = \sqrt[n]{\frac{C_W}{a}}, \quad (25)$$

При полиномиальной зависимости:

$$C_W^* = a_n C_D^n + a_{n-1} C_D^{n-1} + a_1 C_D + a_0. \quad (26)$$

Для получения зависимости (21) необходимо построить кривую равновесия, определив среднюю концентрацию БАВ в древесине $\overline{C}_W$ при различных концентрациях БАВ в растворе $\overline{C}_D$. Для ускорения процесса достижения равновесия целесообразно работать с древесной мукой. Средняя концентрация БАВ в древесине определяется соотношением:

$$\overline{C}_W = \frac{m_{6W}}{m_{W0}}, \quad (27)$$

где m_{6W} – масса БАВ в растительном сырье;

m_{W0} – начальная масса растительного сырья.

Концентрация экстрагента при интенсивном перемешивании равна средней концентрации БАВ в экстрагенте и определяется соотношением:

$$C_D = \overline{C}_D = \frac{m_{6D}}{m_{D0}} = \frac{m_{6D}}{m \cdot m_{W0}}, \quad (28)$$

где m_{D0} – начальная масса экстрагента; m_{6D} – масса БАВ в экстрагенте;

m – модуль раствора или удельный расход экстрагента;

$$M = \frac{m_{D0}}{m_{W0}}, \quad (29)$$

где m_{D0} – начальная масса экстрагента.

Продифференцировав уравнение (28) получим:

$$\frac{d\bar{C}_D}{d\tau} = \frac{dm_{6D}}{d\tau \cdot M \cdot m_{W0}}, \quad (30)$$

Скорость изменения массы БАВ в экстрагенте определяется соотношением:

$$\frac{dm_{6D}}{d\tau} = M \cdot m_{W0} \cdot \frac{d\bar{C}_D}{d\tau}, \quad (31)$$

Заменяв дифференциалы на конечные разности:

$$\frac{\Delta m_{6D}}{\Delta \tau} = M \cdot m_{W0} \cdot \frac{\Delta \bar{C}_D}{\Delta \tau}. \quad (32)$$

В соответствии с расчетной схемой (рис. 2), для установившегося потока, средняя концентрация БАВ в древесине может быть определена соотношением:

$$\bar{C}_W = \frac{C_{W0} + C_{Wп}}{2}, \quad (33)$$

Из формулы (33) получаем соотношение для расчета концентрации БАВ в центре частицы.

$$C_{W0} = 2\bar{C}_W - C_{Wп}, \quad (34)$$

Разность концентраций в (19) определяется соотношением:

$$\Delta C = 2(\bar{C}_W - C_{Wп}), \quad (35)$$

Подставив в (35) значение равновесной концентрации (21) получим:

$$\Delta C = 2(\bar{C}_W - K_p \cdot C_D), \quad (36)$$

С учетом формул (32) и (36) конечная формула для расчета коэффициента массопроводности (20) примет вид:

$$a_M = \frac{M \cdot m_{W0} \cdot B}{2f \cdot V \cdot (\bar{C}_W - K_p \cdot C_D)} \cdot \frac{\Delta C_D}{\Delta \tau}. \quad (37)$$

Таким образом, для проведения расчета коэффициента массопроводности по соотношению (37), необходимо снятие кинетических кривых процесса экстрагирования и кривой равновесия.

Были проведены исследования кинетики процесса экстрагирования БАВ из коры ивы. В качестве исходного сырья использовалась высушенная кора ивы, предварительно измельченная до 0,5 мм. В качестве экстрагента использовался 60% водно-спиртовой раствор. Процесс экстракции проводился на экспериментальном стенде, представленном на рисунке 3.

На ложное дно 14 экстрактора 6 помещали слой экстрагируемого сырья «W» и закрывали распределителем экстрагента 13, представляющий собой набор сеток. В емкость 15 заливали экстрагент «D». Затем систему герметизировали и вакуумировали насосом 12 при открытом вакуумном клапане 11 и закрытом вентиле 17. Затем вакуумный клапан закрывали, выключали вакуумный насос и проверяли герметичность системы в течение 1 часа. В испаритель 2 сливали экстрагент «E» открытием вентиля 17. Включали нагреватель 1, мощность которого регулируется датчиком 5, измеряющим температуру экстрагента, подаваемого в экстрактор. Одновременно с подачей воды через вентиль 8, включали конденсатор 7. При экстрагировании в режиме работы аппарата «Сокслета» вентиль 3 находился в закрытом положении. Через первые два часа экстракции была отобрана первая проба, последующие пробы отбирались каждый час в течение 4 часов. Для определения концентрации БАВ в полученных экстрактах использовали хроматограф 18, сушильный шкаф 20, эксикатор 21 и аналитические весы 19.

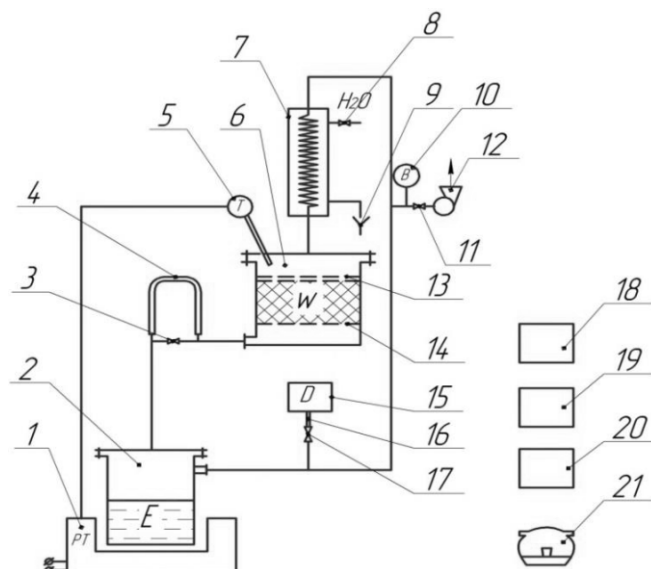


Рис. 3. Экспериментальный стенд для исследования процесса экстракции: 1 - нагреватель; 2 – испаритель; 3 – вентиль; 4 – уровень бейпас; 5- датчик температуры; 6 – экстрактор; 7 – конденсатор; 8 – вентиль подачи воды; 9 – канализация; 10 – моновакуумер; 11-вакуумный клапан; 12 – вакуумный насос; 13 – распределитель экстрагена; 14 – ложное дно; 15 – емкость с экстрагентом; 16 – смотровая трубка; 17 – вентиль для подачи экстрагента; 18 – хроматограф; 19 – аналитические весы; 20 – сушильный шкаф; 21 – эксикатор

Результаты

Для проведения расчетных работ были получены данные по равновесным концентрациям БАВ в растворе и в коре ивы. Обработка полученных данных позволила построить кривую равновесия концентрации БАВ в коре ивы от концентрации БАВ в 60% растворе этилового спирта (рис. 4) при атмосферном давлении.

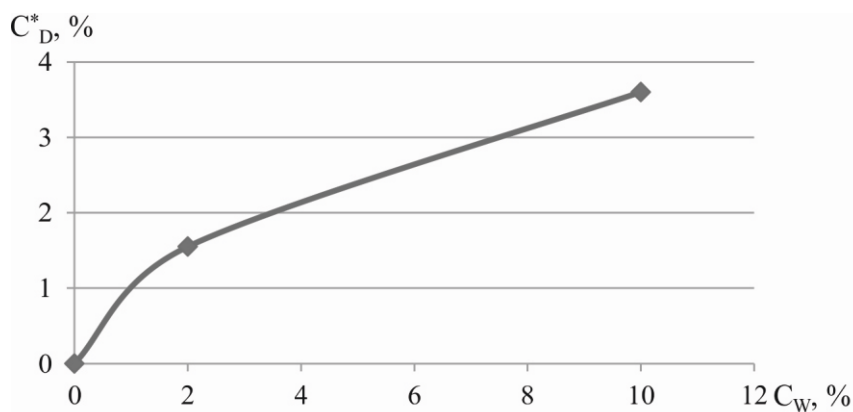


Рис. 4. Равновесная зависимость концентраций БАВ в растворе и древесном сырье в режиме экстрагирования (десорбции)

Для математического описания полученной кривой можно воспользоваться экспоненциальной зависимостью (23) или построить функциональную зависимость коэффициента равновесия от концентрации веществ в экстракте (рис. 5).

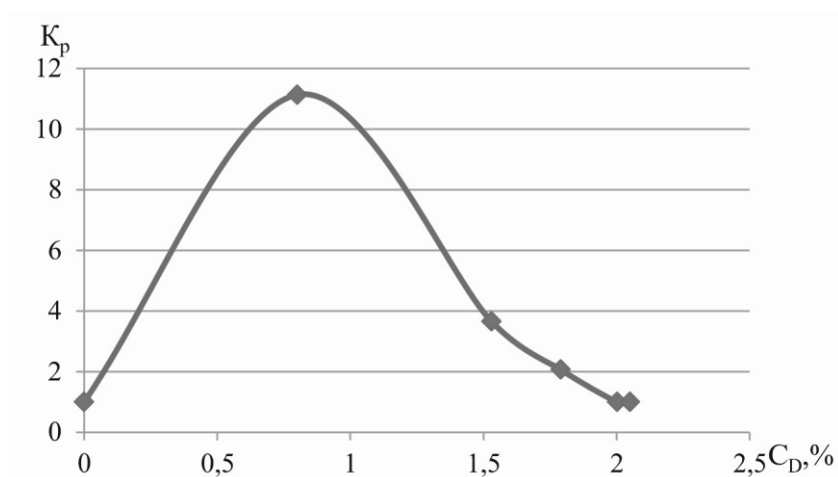


Рис. 5. Зависимость коэффициента равновесия от концентрации БАВ в растворе

На экспериментальной установке также были получены кинетические зависимости концентрации БАВ в экстракте ивы (рис. 6).

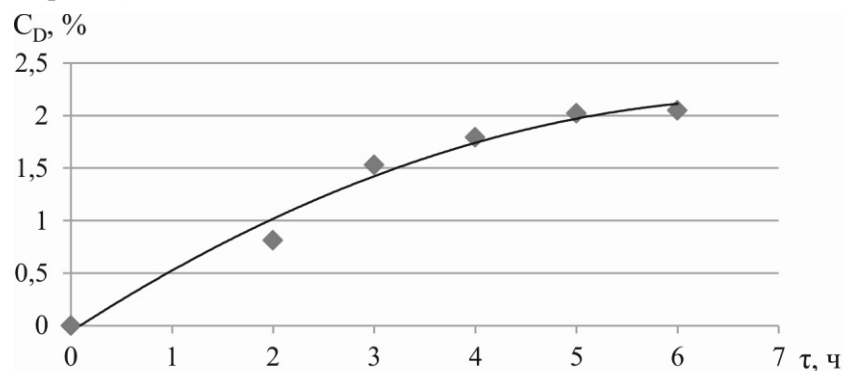


Рис. 6. Кинетические зависимости концентрации БАВ в растворе

Вышеперечисленные результаты экспериментов позволяют просчитать коэффициент массопроводности по формуле (37) и определить его изменение в зависимости от изменения концентрации биологически активных веществ в древесном сырье (рис. 7).

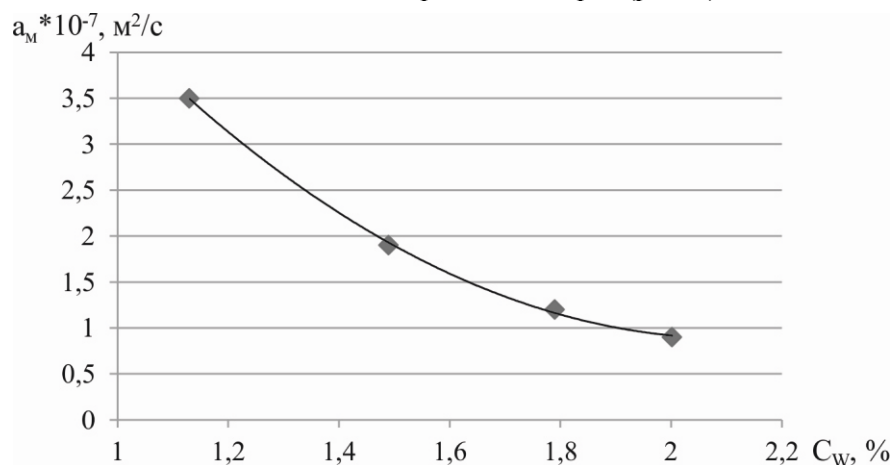


Рис. 7. Зависимость коэффициента массопроводности от равновесной концентрации БАВ, полученная в режиме экстрагирования (десорбции)

Из графика видно, что коэффициент массопроводности в режиме экстрагирования (десорбции) увеличивается с уменьшением концентрации биологически активных веществ в коре ивы. Это

объясняется тем, что вначале поры и полости древесных клеток заполнены БАВ, по мере извлечения их из древесного сырья происходит увеличение проводимости, за счет освобождения пор и полостей клеток древесины.

Заключение

Экстракция биологически активных веществ из древесины, коры и зелени лиственных и хвойных пород - сложный, но перспективный процесс в химической, деревоперерабатывающей и других отраслях промышленности, позволяющий во многом решить проблемы рационального использования древесных отходов и получения препаратов для профилактики и лечения целого спектра заболеваний.

При моделировании массообменного процесса экстрагирования БАВ из растительного сырья выделены различные стадии для оценки скорости экстрагирования, определяемой движущей силой процесса и диффузионным сопротивлением на каждом этапе. Исследование процесса экстракции осложняется специфическим строением растительной клетки. При математическом описании процесса экстракции растительного сырья и определении коэффициента массопроводности учтено влияние многочисленных факторов диффузионного и гидромеханического характера, оказывающих существенное влияние на процесс массопередачи. В ходе исследований по экстрагированию БАВ из коры ивы были получены экспериментальные и расчетные зависимости кинетики процесса и кривой равновесия, позволяющие рассчитать коэффициент массопроводности и определить зависимость данного показателя от изменения концентрации БАВ.

Литература

1. Сафина А.В., Арсланова Г.Р., Тимербаева А.Л., Зиятдинова Д.Ф. Анализ современного состояния технологий процесса экстракции биологически активных веществ из осины и ивы // *Деревообрабатывающая промышленность*. – 2019. - №4. - С. 51-62.
2. Арсланова Г.Р., Сафин Р.Г., Сайфутдинов Д. М., Ха йрутдинова А. Р., Асаева Л. Ш. Исследование извлечения биологически активных веществ из биомассы древесины // *Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика*, Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова. – 2018. – Т. – № – 3(39). – С. 327-330.
3. Сафина А.В., Тимербаев Н.Ф., Зиятдинова Д.Ф., Арсланова Г.Р. Экстракция ценных компонентов из лесосечных отходов // *Известия высших учебных заведений. Лесной журнал*. – Архангельск: "Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова", 2018. - № 1, - С. 109-119.
4. Тимербаев Н.Ф., Сафина А.В., Арсланова Г.Р., Зиятдинова Д.Ф. Повышение энергоэффективности процесса экстракции // *Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики*. – 2017. – Т. – 19. - № - 5-6. – С. 35-40.
5. Суфиянов Р.Ш. Особенности кинетики процесса экстрагирования углеводов из нефтесодержащих грунтов // *Вестник Казанского технологического университета*, 2013. - № 8. – С. 307-309.
6. Шишацкий Ю. И., Плюха С. Ю. Определение коэффициента диффузии экстрактивных веществ в сырье растительного происхождения при экстрагировании диоксидом углерода // *Вопросы современной науки и практики*, университет им. В.И. Вернадского. – 2011. – № – 4(35). – С. 95-101.
7. Averyanova E.V. et al. Intensification of the Process of Ultrasonic Extraction of Dehydroquercetin from Wood Waste // 2018 19th International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices (EDM). – IEEE, 2018. – pp. 312-317.
8. Рид. Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей - Пер. с англ. Под ред. В. Б. Когана. – Л.: «Химия». – 1971. С. – 702.
9. Товбина З.М., Страженко Д.Н. Изучение диффузии растворенных веществ в силикагелях // *Укр. химический журнал*. - 1968. - Т. 34. - № 9. - С. 876.
10. Товбина З.М. Диффузия йода в капиллярах силикагеля // *Укр. химический журнал*. - 1968. - Т. - 34. - № - 1. - С. 20.
11. Аксельруд Г.А., Лысянский В.М. Экстрагирование «система твердое тело - жидкость». Л.: «Химия», 1974. 256 с.

© Сафина А.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), e-mail:

alb_saf@mail.ru; **Арсланова Г.Р.** – аспирант кафедры «Переработка древесных материалов», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: 94arslanovagulshat@mail.ru; **Зиятдинова Д.Ф.** – д-р техн. наук, профессор кафедры «Переработка древесных материалов», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: ziatdinova2804@gmail.com; **Ахметова Д.А.** – канд. техн. наук, доцент кафедры «Переработка древесных материалов» ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: pdm_d@list.ru; **Сафин Р.Г.** – д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Переработка древесных материалов», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: safin@kstu.ru; **Халитов Р.А.** – д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Оборудования химических заводов», ФГБОУ ВО «КНИТУ».

UDC 674.816

DETERMINATION OF THE MASS CONDUCTIVITY FACTOR TAKING INTO ACCOUNT THE COMPLEX STRUCTURE OF PLANT CELLS IN THE EXTRACTION PROCESS

A.V. Safina, G.R. Arslanova, D.F. Ziatdinova, D.A. Ahmetova, R.G. Safin, R.A. Halitov

The paper describes the basic laws of diffusion processes of extraction of plant materials, due to the specific structure of cell walls. A mathematical description of the extraction process of plant materials is presented taking into account the influence of diffusion and hydromechanical factors that have a significant impact on the mass transfer process. Experimental studies of the kinetics of the process of extracting biologically active substances from willow bark are presented and the coefficients of mass conductivity are calculated.

Key words: biologically active substances, extraction, diffusion coefficient, willow.

References

1. Safina A.V., Arslanova G.R., Timerbaeva A.L., Ziatdinova D.F. [Analysis of the current state of technology for the extraction of biologically active substances from aspen and willow] // Derevoobrabatyvayushchaya promyshlennost [Woodworking industry]. 2019 - № 4. - pp. 51-62. (InRuss.).
2. Arslanova G.R., Safin R.G., Saifutdinov D.M., Hayrutdinova A.R., Asaeva L.Sh. [The study of the extraction of biologically active substances from biomass of wood] // Aktualnie napravleniya nauchnih issledovaniy XXI veka: teoriya i praktika, Voronezhskii gosudarstvennii lesotekhnicheskii universitet im. G.F. Morozova. [Actual directions of scientific research of the XXI century: theory and practice, Voronezh State Forestry University named after G.F. Morozova.]. 2018. – V. – № – 3(39). – pp. 327-330. (InRuss.).
3. Safina A. V., Timerbaev N. F., Ziatdinova D. F., Arslanova G. R. [Extraction of valuable components from logging waste] // Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Lesnoj zhurnal. – Arhangel'sk: «Severnyj (Arkticheskij) federal'nyj universitet imeni M.V. Lomonosova» [News of higher educational institutions. Forest magazine. - Arkhangelsk: "Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov]. 2018 - № 1. - pp. 106-119. (InRuss.).
4. Timerbaev N. F., Safina A. V., Arslanova G. R., Ziatdinova D. F. [Improving the energy efficiency of the extraction process] // Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Problemy energetiki. [News of higher educational institutions. Energy issues]. 2017 - № 5-6. - pp. 35-40. (InRuss.).
5. Sufyanov R. Sh. [Features of the kinetics of the process of extraction of hydrocarbons from oily soils] // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta [Bulletin of Kazan Technological University]. 2013. - № 8. – pp. 307-309. (InRuss.).
6. Shishackii Yu.I., Plyuha S.Yu. [Determination of the diffusion coefficient of extractive substances in plant raw materials upon extraction with carbon dioxide] // Voprosi sovremennoi nauki i praktiki_ universitet im.V.I. Vernadskogo [Questions of modern science and practice, University named after V.I. Vernadsky]. – 2011. – № – 4(35). – pp. 95-101. (InRuss.).
7. Averyanova E. V. et al. Intensification of the Process of Ultrasonic Extraction of Dehydroquercetin from Wood Waste // 2018 19th International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices (EDM). – IEEE, 2018. – pp. 312-317.
8. Rid. R., T. Sherwood [Properties of gases and liquids] – L.: «Himiya» [« Chemistry »]. – 1971. pp. – 702.
9. Tovbina Z.M., Strajenko D.N. [The study of diffusion of solutes in silica gels] Ukr. Himicheskii jurnal [Ukrainian chemical journal]. - 1968. - V. 34. - № 9.- С. 876. (InRuss.).

10. Tovbina Z.M. [Diffusion of iodine in silica gel capillaries] Ukr.himicheskii journal [Ukrainian chemical journal]. - 1968. - V. - 34. - № - 1.- pp. 20.(InRuss.).

11. Akselrud G.A., Lisyanskii V.M. [Extraction «solid-liquid system»]. L.: «Himiya» [«Chemistry »]. - 1974. pp. 256.

© **Safina A.V.** – PhD in Engineering sciences, Associate Professor of the Department of Architecture and Design of Wood Products, Kazan National Research Technological University (KNRTU), e-mail: alb_saf@mail.ru; **Arslanova G.R.** – Post-graduate student of the Department of Wood Materials Processing, KNRTU, e-mail: 94arslanovagulshat@mail.ru; **Ziatdinova D.F.** – Grand PhD in Engineering sciences, Professor of the Department of Wood Materials Processing, KNRTU, email: ziatdinova2804@gmail.com; **Ahmetova D.A.** – PhD in Engineering sciences, Associate Professor of the Department of Wood Materials Processing, KNRTU, e-mail: pdm_d@list.ru; **Safin R.G.** – Grand PhD in Engineering sciences, Professor, Head of the Department of Wood Materials Processing, KNRTU, email: safin@kstu.ru, **Halitov R.A.** – Grand PhD in Engineering sciences, Professor, Head of the Department of Equipment for Chemical Plants, KNRTU.

Химическая технология древесины

УДК 57.043

ВЛИЯНИЕ КРИОГЕННОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ЧАГИ НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЭКСТРАКТОВ

Е.Ю. Разумов, Е.И. Байгильдеева, А.В. Сафина, В.В. Губернаторов

Рассмотрены свойства и химический состав березового гриба – чаги, который содержит уникальный комплекс биологически активных веществ и является сырьем для получения лекарственных препаратов и биологически активных добавок. Перечисленные компоненты гриба в совокупности проявляют антиоксидантные, иммуномодулирующие, противовирусные, антидиабетические, цитотоксические свойства. Указаны области применения чаги в медицине, сельском хозяйстве и пищевой промышленности. Проанализировано влияние способа измельчения растительного сырья на качество получаемых препаратов, в том числе на сохранение их биологической активности. Установлена целесообразность применения криогенного измельчения чаги, которое позволяет максимально сохранить ценные вещества гриба за счет его размораживания при низкой температуре в среде жидкого азота. Представлены результаты анализа полученной дисперсной фазы методами высокоэффективной жидкостной хроматографии и атомно-абсорбционной спектроскопии. Результаты проведенных исследований свидетельствуют об увеличении содержания отдельных ценных компонентов гриба в экстрактах, полученных на основе сырья, прошедшего стадию криоизмельчения, по сравнению с экстрактами на основе сырья, полученного на основе традиционного помола. Полученные данные могут иметь практическое значение при использовании чаги в медицине.

Ключевые слова: березовый гриб, чага, криоизмельчение, криопорошок.

Введение

Чага – многолетний гриб из семейства трутовых, паразитирующий на стволах взрослых берез. Встречается в лесной зоне России, Украины, Белоруссии, Польши, преимущественно в районах с влажным климатом [1]. Плодовое тело состоит из крупных, твердых желвакообразных наростов, внутри коричневых, твердых, ближе к древесине – более мягких и светлых. Гифы гриба разрушают древесину и вызывают загнивание дерева [2]. Чага содержит целый комплекс веществ, необходимых человеку. В связи с этим гриб находит применение в фармацевтической промышленности.

Препараты на основе гриба чаги используют в качестве противовоспалительного и общеукрепляющего средства. Чага применяется в составе комплексного лечения опухолей различной локализации, заболеваний желудочно-кишечного тракта, способствует мобилизации защитных сил организма, влияя на процессы обмена веществ [3-5]. Препараты на основе чаги обладают высокой биологической активностью. Для них характерны иммуномодулирующие, антивирусные, антиоксидантные, антитоксические, радиопротекторные, генопротекторные и адаптогенные свойства, возможность регулировать активность ферментов крови, а также деятельность сердечной, дыхательной и нервной систем организма [3-17].

В современной медицине чага используется самостоятельно, а также в составе многокомпонентных препаратов для внутреннего и наружного применения в виде настоек, отваров, мазей. Кроме использования в медицине, чага находит применение в животноводстве, где добавление чаги в рацион свиней стимулирует рост поросят и прибавку в весе. Шрот чаги применяют в растениеводстве в качестве удобрения для защиты растений от фитофтороза и стимуляции роста. Настои чаги используют в пищевой промышленности для консервирования ягодных и овощных соков [1].

Булатов П.А., М.П. Березина, П.К. Якимов [18] изучали биологию чаги, механизмы образования биологически активных веществ как в природных условиях, так и при выращивании в культуре, определяли методы выделения и очистки лечебных веществ чаги с целью их химического и биохимического исследования. А.А. Шиврина, Е.В. Ловягина, Е.Г. Платонова [19] осуществили химический анализ чаги и концентрата на ее основе, изучили биосинтетическую деятельность гриба.

Методом рентгено-флуоресцентной адсорбции в совокупности с гравиметрическим анализом и атомно-адсорбционной спектроскопией в чаге обнаружены: углерод (39 %), калий (9 – 10 %), водород (3,6 %), азот (0,4 %), магний (0,64 %), кальций (0,37 %), хлор (0,33 %), фосфор (0,23%), натрий (0,05 %), рубидий (0,04 %), сера (0,02 %), марганец (0,02 %), железо, медь, цинк, ванадий, хром, следы никеля, селена, йода и т.д. В продуктах гидролиза обнаружено 15 аминокислот, среди которых преобладают глицин, аспарагиновая и глютаминовая кислоты (40 % от суммы всех кислот), а также тирозин, серин, треонин, аланин, лейцин, метионин, лизин, гистидин, аргинин, триптофан, цистин и пролин [1]. Известно, что высокая биологическая активность аминокислот обеспечивает эффективное воздействие на организм человека препаратов из лекарственного сырья.

В составе чаги обнаружены флавоноиды, в т.ч. флавоны, флавононы, антоцианы, катехины (представленные апигенином, марингенином, корином, кверцитином), тритериновые и стеринные соединения (6 – 8 %), кислотоустойчивый лигнин (25 – 30 %), клетчатка (2 %), гемицеллюлоза (12,5 %), производные птероил-глутаминовой кислоты. Изучение кислотного состава указало на присутствие в чаге органических кислот (уксусной, масляной, щавелевой, муравьиной) [1].

Изучение химического состава показало, что чага содержит уникальный по составу полифенольный хромогенный комплекс, включающий гуминоподобные пигменты типа меланинов, названные чаговой кислотой, которые являются универсальными протекторами от воздействия факторов канцерогенной и мутагенной природы [20]. Хромогенный комплекс обладает богатым макро- и микроэлементным составом (K, Mg, Na, Ca, Fe, Si, Zn, Al и др.), включает производные пирокатехина и пирогаллола, птеринные, стероидные и терпеновые производные, лигнин, полисахариды, органические кислоты [21], а также имеет широкий спектр биологического и физиологического действия: высокий антиоксидантный эффект, влияние на ферментативные процессы.

Принадлежность пигментов, выделенных из чаги, к меланинам, т.е. группе высокомолекулярных черных и коричневых пигментов, образующихся при окислительной полимеризации фенолов, подтверждена анализом физико-химических свойств. Меланины чаги проявляют высокую антиоксидантную и генопротекторную активности. Широкий спектр биологической активности меланинов определяется особенностями строения [22]. М.А. Сысоева [23] исследовала высокодисперсные коллоидные системы водных извлечений чаги, систематизировала и развила теоретические представления о структурной организации ее меланинов.

Шиврина А.Н. с соавторами [19] указывала, что в составе фракции стеринных и тритерпенов, выделенной из чаги, идентифицированы ланостерол (производное тетрациклического тритерпена), инотодиол (тритерпеновый спирт), эргостерол и др. Они не растворимы в воде, но частично эмульгируются и извлекаются горячей водой и при экстракции до 80 % остаются в шроте. Инотодиол обладал заметной антибластомной активностью.

В трудах В.Ф. Корсуна и К.А. Трескунова [24] сообщалось о содержании в чаге лектинов. Лектины или агглютинины относятся к классу сложных гликопротеинов, которые в некоторых случаях содержат ионы кальция, магния и др. Они способны обратимо связывать углеводы и участвовать в процессах их транспорта и депонирования, т.е. проявлять гипогликемическое действие, снижать содержание сахара в крови больных диабетом. Известно, что лектины могут стимулировать рост и деление лимфоцитов, участвовать в регуляции иммунологических реакций, блокировать рецепторы опухолевых клеток, подавляя их миграцию [1].

В Финляндии Kahlos K. [25] исследовал состав терпенов чаги, их биологическую активность и противоопухолевое действие. В США Taylor A. [26] изучал влияние водных экстрактов чаги при лечении аденокарциномы. Ученые из Японии, в частности, Nakajima Y. [27] проводят исследования по экстрагированию чаги с выделением различных компонентов, определению их структуры и активности, осуществлению ее культивирования. Китайские ученые, в частности Цзян Ц.Х. [28] исследуют воздействие на раковые клетки веществами, выделенными из чаги. Польские ученые [14, 15] исследуют меланины, выделяемые из чаги, а также механизм влияния водных извлечений березового гриба на организм в лечении онкологии.

Чага содержит комплекс биологически активных веществ, которые участвуют в процессах регуляции метаболизма, а также коррекции и профилактики патологических нарушений. В связи с этим актуальной является задача сохранения данных веществ при получении лечебно-профилактических средств. При создании препаратов на основе биологического сырья возникают технологические

проблемы, связанные с получением молекулярных ингредиентов, сохраняющих нативную структуру и свойства активных комплексов, наиболее важных для организма человека [29].

В производстве лекарственных препаратов измельчение является важнейшей технологической операцией. Традиционное измельчение имеет два существенных недостатка. В связи с тем, что оно производится в присутствии кислорода, происходит интенсивное окисление и разложение веществ, находящихся в обрабатываемом сырье. Кроме того разогрев сырья в процессе его измельчения также приводит к потере ценных свойств. Разогрев может быть значительным в результате контакта сырья с поверхностью рабочего органа измельчителя [30].

Технология получения микродисперсных материалов может быть эффективной только в том случае, когда кроме тонкого измельчения, она обеспечивает сохранение исходных свойств перерабатываемого сырья. С повышением степени измельчения растительного материала улучшается его растворимость в биологических жидкостях и увеличивается терапевтическая активность получаемых препаратов, что приводит к снижению объема его применения.

Обычно измельчение материалов для получения фармпрепаратов проводится в воздушной среде при повышенной температуре, связанной с длительным механическим воздействием, что ускоряет деструкцию и окисление сырья. В связи с этим измельчение сухого растительного сырья целесообразно проводить в хрупком охлажденном состоянии в среде химически инертных газов, например, азота, чтобы избежать потерь термолабильных химических соединений [31]. Криогенная переработка растительного сырья позволяет полностью сохранить нативную структуру не только находящихся в нем витаминов, но и молекулярных комплексов, содержащих широчайший спектр необходимых человеку микроэлементов [32].

Большой вклад в развитие криологии в XX веке внесли отечественные ученые Капица П.Л., Ландау Л.Д., Архаров А.М., Герш С.Я., Беляков В.П., Микулин Е.И., Марфенина И.В. др. В числе зарубежных ученых данное направление развивали Линде К., Клод Ж., Гейландт П., Симон Ф., Нернст В., Карриер В. [33]. Криогенное измельчение растительного сырья применяется в молекулярной биологии, микробиологии и биохимии для выделения веществ и отдельных органелл растительной клетки. Криогенному измельчению подвергают сырье, охлажденное до низких температур, что позволяет избежать его окисления, процессов карамелизации и агрегации. При низкой температуре связи биологически активных веществ с молекулами белка становятся хрупкими, а затем разрушаются. Это имеет положительный эффект, связанный с тем, что молекулы белка, имеющие большой размер и вес, препятствуют усвоению организмом полезных веществ. Установлено, что криоизмельчение приводит к уменьшению микробного загрязнения лекарственного сырья. Получаемый криопорошок обладает длительным сроком хранения и представляет собой естественный концентрат биологически активных веществ, в том числе витаминов и микроэлементов.

Криогенное измельчение получило широкое распространение за рубежом. В США, Японии, Германии и Франции этот метод первоначально применялся для извлечения и восстановления ценных материалов из отходов электротехнической и автомобильной промышленности. Затем метод стали реализовывать в производстве порошков из овощей, пряностей, термочувствительного сырья. Фирма Menry Balfaur LTD (США) разработала технологию криогенного измельчения шоколада, компания Cryopowider Servise (Великобритания) стала перерабатывать данным способом полимерные материалы и фармпрепараты [30]. Французский концерн Arkopharma, специализирующийся на производстве парафармацевтических средств, при получении ингредиентов для биологически активных добавок применяет технологию криоизмельчения сырья с помощью жидкого азота. В жидком состоянии он бесцветен, нетоксичен, поэтому при замораживании продуктов может использоваться при непосредственном контакте с пищевым продуктом.

Жидкому азоту свойственны низкая температура кипения (-196°C), химическая и биологическая инертность, он безопасен для рабочего персонала. Обеспечивает измельченной массе хрупкость, предохраняя ее от перегрева и ухудшения качества. Наличие сухой инертной атмосферы способствует сохранности в измельченном материале нативных свойств исходного сырья.

В работе Р.Ю. Павлюка [30] указано, что в результате криоизмельчения высушенного нетрадиционного лекарственного сырья при температуре -10°C и ниже происходит увеличение концентрации биологически активных веществ, в том числе бета-каротина, витамина С, свободных аминокислот, фенольных соединений с Р-витаминной активностью, по сравнению с исходным сырьем.

Это объясняется деградацией связей между биополимерами и низкомолекулярными соединениями с отщеплением последних, а также связано с существенной деструкцией растительного сырья.

Певнева О.П. и Щеголев А.А. указывают на результаты биохимических исследований криогенно измельченного сырья [31], в ходе которых установлено, что из него извлекается эфирных масел на 25–40 % больше, чем при традиционных методах помола и экстракции. Показано, что низкотемпературное измельчение лекарственного растительного сырья приводит к увеличению выхода экстрактивных веществ на 5–45 % в зависимости от исходного сырья, в том числе углеводов на 2–25 %, органических кислот на 15–35 %, витамина С на 15–45 % по отношению к исходному сырью.

В результате исследований Щеголева А.А. [34] были выявлены следующие преимущества криогенного помола травянистого лекарственного сырья по сравнению с традиционным методом измельчения: сохранение биологически активных веществ измельчаемых продуктов; получение однородного гранулометрического состава измельченного продукта; получение порошков с размерами частиц, не достигаемыми при традиционных методах; предотвращение агрегации частиц, происходящей в результате накопления статического электричества в случае использования традиционного помола.

Учитывая преимущества продукта, полученного из криоизмельченного сырья, в том числе сохранение его биологической ценности, увеличение биодоступности биологически активных веществ и улучшение их усвоения организмом человека, рациональным представляется применение криогенного измельчения при получении препаратов из трутового гриба чаги. Это позволит наиболее полно сохранить его действующие биологически активные вещества, которые широко применяются как в фито-, так и фунготерапии.

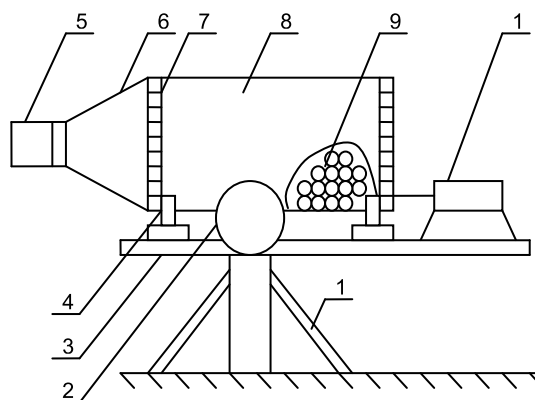
Методы и материалы

В качестве объекта исследования выбран гриб березовый – чага, собранный зимой в лесной зоне республики Марий Эл, вдали от объектов промышленной и жилищной инфраструктур, а также автомобильных дорог. Для сравнительного анализа влияния способа измельчения чаги на содержание в ней биологически активных веществ, проведен помол двух проб комнатно-сухой чаги. Предварительное измельчение сырья проводилось на мельнице ножевой роторной РМ-120.

Для помола применялась шаровая криомельница барабанного типа (рис. 1) с мелющими телами в виде металлических шаров диаметром 20 мм. Экспериментальная установка состоит из металлического барабана, закрепленного на раме и имеющего цилиндрическую и коническую части. Барабану придается наклон во время работы и при выгрузке помолотого сырья. Коническая часть снабжена крышкой для загрузки и выгрузки материала и решеткой для предотвращения выпадения мелющих тел при разгрузке. Вращение барабана осуществляется с помощью приводного механизма и системы шариковых подшипников, которые при помощи опор закреплены на раме.



а)



б)

Рис. 1. Экспериментальная шаровая криомельница: а – внешний вид; б – схема: 1 – рама; 2 – червячный редуктор; 3 – плита; 4 – подшипник скольжения; 5 – емкость выгрузки измельченного продукта; 6 – коническая крышка; 7 – ремень фиксации оси криомельницы и электродвигателя; 8 – корпус криомельницы; 9 – мелющие тела; 10 – электродвигатель

Помол первой пробы осуществлялся в сухом виде в течение 40 мин со скоростью вращения барабана 70 об/мин. Помол второй пробы осуществлялся после подачи в мельницу жидкого азота, в среде которого сырье выдерживалось в течение 5 минут с целью полной заморозки частиц чаги. Соотношение сырья и жидкого азота составляло 1:2. Процесс помола протекал при атмосферном давлении и интенсивном испарении азота. В результате помола получены частицы с размером не более 60 мкм.

Экстрагирование измельченного сырья осуществлялось водой (для органических кислот), а также этанолом и метанолом (для прочих компонентов) по традиционным методикам. Для определения церезинов, не растворимых в воде и спиртах, в вытяжку добавляли бензол в количестве 5 мл на 50 мл общего объема вытяжки.

Анализ водных и спиртовых вытяжек проб, полученных традиционным измельчением и криопомолом, осуществлялся методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) при соотношении сырья к экстрагенту 1:50 и атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) при соотношении сырья к экстрагенту 1:25. ВЭЖХ-анализ осуществлялся на хроматографе Shimadzu LC-20, серия «Prominence» (Япония) с диодноматричным детектором с использованием колонки обращено-фазовой «С-18» фирмы «Диасфер» (Россия) (250x4 мм), объем инъекции – 20 мкл. Использованы системы растворителей: вода-ацетонитрил/метанол и вода-ацетонитрил/этанол. Регистрация разделяемых веществ осуществлялась при двух длинах волн: 270 нм и 325 нм. Идентификация компонентов проводилась спектрально в диапазоне волн 220 – 630 нм. ААС осуществлялась на спектрометре Shimadzu модели AA-7000.

Результаты

С целью определения влияния криогенного измельчения чаги на содержание в ней биологически активных веществ, был проведен сравнительный анализ результатов экстрагирования проб, полученных путем традиционного помола и криоизмельчения. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) экстрактов чаги

№ п/п	Класс химических соединений	Концентрация, мкг%	
		Проба молотая	Проба криогенная, молотая
1	Аминокислоты:		
	Глицин	н/о	12,77
	Глутаминовая кислота	1,44	14,71
	Аспарагиновая кислота	2,06	9,35
	Метионин	1,83	10,60
	Лейцин	н/о	7,94
2	Гетероауксин	17,27	24,54
3	Флавоноиды общие	3,91	7,68
4	Гемицеллюлоза	5,11	11,64
5	Лигнин	27,33	9,90
6	Полисахариды	8,57	2,24
7	Уксусная кислота	н/о	4,66
8	Щавелевая кислота	4,28	15,06
9	Масляная кислота	2,02	8,75
10	Тиолы	3,13	11,68
11	Меланины	13,42	24,22
12	Магний	0,61	0,64
13	Кальций	0,21	0,36
14	Пентол-1	н/о	7,55
15	Пропантириол	н/о	3,99
16	Зола	29,48	7,58
17	Церезины	н/о	14,25

Анализ наличия аминокислот в пробах указывает на разрушение в процессе традиционного измельчения таких биологически важных соединений, как глицин и лейцин. Глицин, относящийся к числу заменимых аминокислот, является регулятором обмена веществ, нормализует и активирует процессы защитного торможения в центральной нервной системе, повышает умственную работоспособность. Лейцин относится к числу важнейших незаменимых аминокислот, служит источником психической энергии, стимулирует гормон роста, способствует восстановлению организма после травм и операций. В случае других аминокислот отмечается значительное увеличение их содержания в крипомолотой пробе, в частности, глутаминовой кислоты – в 10 раз, аспарагиновой кислоты – в 4,5 раза. Количество метионина, который является незаменимой аминокислотой, содержит серу, может производить другие серосодержащие молекулы в организме и участвует в запуске производства белка в клетках организма человека – повышается в 6 раз.

В пробах обнаруживается гетероауксин, являющийся веществом высокой физиологической активности, и влияющий на процессы роста растения. При этом в крипомолотой пробе его содержание возрастает в 1,4 раза.

Количество общих флавоноидов и гемицеллюлозы повысилось в криоизмельченной пробе в 2 раза.

Флавоноиды способствуют снижению патологически повышенной проницаемости капилляров, устранению их ломкости и хрупкости, обеспечивают сохранение аскорбиновой кислоты в организме, оказывают нормализующее влияние на лимфоток и функцию печени, обладают противовоспалительным действием. Гемицеллюлоза служит источником энергии, влияет на липидный обмен, играет роль энтеросорбента, в том числе, сорбирует соли тяжелых металлов, снижает содержание холестерина.

Количество лигнина и полисахаридов в криомолотой пробе снизилось почти в три раза. Данный эффект можно объяснить разрушением лигноуглеводного комплекса чаги в процессе заморозки сырья.

В число количественно определяемых компонентов чаги вошли органические кислоты, в частности, уксусная, щавелевая и масляная, участвующие в нормализации кислотно-щелочного баланса и способствующие выведению токсинов из организма человека. В молотой пробе уксусная кислота не обнаружена. В криогенной пробе присутствуют все три органических кислоты, при этом их содержание увеличилось в 3,5 – 4,5 раза.

Содержание тиолов в крипомолотой пробе возрастает почти в 4 раза. Данный компонент чаги является антиоксидантом. Препараты на основе тиольных соединений применяют для повышения результативности химио- и радиотерапии, стимулирования работы иммунной системы человека.

Выход хромогенного комплекса увеличивается почти в два раза, что можно объяснить наличием этапа замораживания измельченной чаги. Находящаяся в сырье влага под действием низких температур превращается в кристаллы льда, которые разрушают клеточные стенки гриба. За счет этого экстрактивные вещества, включая меланины, становятся более доступными для экстрагирования.

Среди выделенных компонентов в обеих пробах присутствуют магний и кальций. В крипомолотой пробе их количество возрастает на 5% и 71% соответственно. Данные элементы имеют связь на клеточном уровне и, работая вместе, способствуют оптимальному клеточному метаболизму.

Пентол присутствует только в криомолотой пробе. Служит носителем лекарственного вещества в лечебных мазях, определяет скорость и степень всасывания, влияет на процесс транспортировки через кожу, способствует проявлению оптимального терапевтического эффекта мази.

Пропантриол (глицерин) определяется только в пробе, полученной криопомолом. Является важным компонентом процесса обмена веществ в организме, относится к пищевым добавкам.

В исследованной молотой пробе зольность составляет более 29 %. В результате криопомола зольность сырья снижается в 4 раза, что является положительным результатом. Высокое содержание зольных веществ в лекарственных препаратах на основе чаги может оказывать отрицательное воздействие на организм, в связи с этим снижение их содержания является актуальной задачей.

Церезин обнаружен только в криоизмельченной пробе. Под действием данного компонента значительно усиливается обмен веществ и периферическое кровообращение, что способствует рассасывающему, противовоспалительному и антиспазматическому действиям препаратов на его основе.

В результате проведенного сравнительного анализа результатов высокоэффективной жидкостной хроматографии и атомно-абсорбционной спектроскопии водных и спиртовых вытяжек гриба чаги

установлено, что проба, полученная путем криогенного помола сырья, отличается повышенным содержанием ценных биологически активных компонентов.

Заключение

Комплекс уникальных свойств березового гриба чаги позволяет использовать его для получения лечебно-профилактических препаратов и пищевых добавок, применяемых для лечения онкологических и желудочно-кишечных заболеваний, диабета, выведения из организма радионуклидов, токсинов, тяжелых металлов, нормализации обмена веществ и т.д. Лечебный эффект чаги обусловлен наличием в ней биологически активных веществ: хромогенного полифенолкарбонового комплекса (меланинов), микроэлементов и др. Установлено, что количество лечебных компонентов чаги в средствах на ее основе может определяться, в частности, способом измельчения исходного растительного сырья. Таким образом, проблема сохранения ценных компонентов чаги может быть решена путем применения технологии криогенного измельчения.

Результаты проведенных экспериментальных исследований показали, что криогенное измельчение позволяет сохранить большее количество биологически активных веществ чаги по сравнению с сырьем, измельченным по традиционной технологии. Замораживание сырья в среде жидкого азота предотвращает процессы окисления, агрегации и карамелизации. При низкой температуре разрушаются связи биологически активных веществ с молекулами белка, что определяет лучшее усвоение лекарственного препарата. Таким образом, криопорошок чаги является продуктом с повышенным содержанием ценных компонентов. Полученные данные могут иметь практическое значение при использовании чаги в составе лекарственных препаратов и биологически активных добавок с направленными функциональными свойствами.

Литература

1. Шашкина М.Я., Шашкин П.Н., Сергеев А.В. Химические и медико-биологические свойства чаги // Химико-фармацевтический журнал. – 2006. – №10(40). – С. 37-44.
2. Кароматов И.Д., Муродова М.М. Чага, березовый гриб // Биология и интегративная медицина. – 2017. – №2. – С. 164-179.
3. Корсун В.Ф., Краснопольская Л.М., Корсун Е.В., Авхукова М.А. Противоопухолевые свойства грибов. – М.: Практическая медицина, 2012. – 210 с.
4. Шашкина М.Я., Шашкин П.Н., Сергеев А.В. Чага, Чаговит, Чагалюкс в лечебной и профилактической практике. – М.: Эдас. – 2009. – 64 с.
5. Кузнецова О.Ю. Физико-химические характеристики и биологическая активность водных извлечений и полифенолоксикарбонового комплекса чаги: дисс. ... канд. хим. наук. – Казань, 2004. – 158 с.
6. Lee S.H., Hwang H.S., Yun J.W. Antitumor activity of water extract of a mushroom, *Inonotus obliquus*, against HT-29 human colon cancer cells // *Phytother Res.* – 2009. – V.23. – P. 1784-1789.
7. Kim E. J., Lee Y.J., Shim H.K., Yoon J.H. A study on the mechanism by which the aqueous extract of *Inonotus obliquus* induces apoptosis and inhibits proliferation in HT-29 human colon cancer cells // *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* – 2006. – №5(35). – P. 516-523.
8. Ham S.S., Kim S.H., Moon S.Y., Chung M.J., Cui C.B., Han E.K., Chung C.K., Choe M. Antimutagenic effects of subfractions of Chaga mushroom (*Inonotus obliquus*) extract // *Mutation Research.* – 2009. – V. 672. – P. 55-59.
9. Chung M.J., Chung C.K., Jeong Y., Ham S.S. Anticancer activity of subfractions containing pure compounds of Chaga mushroom (*Inonotus obliquus*) extract in human cancer cells and in Balb/c mice bearing sarcoma-180 cells // *Nutr. Res. Pract.* – 2010. – V. 4. – P. 177-182.
10. Shin S.H., Kim Y. J., Park J. Effect of Cell Proliferation and Apoptosis by *Inonotus obliquus* in Human Glioblastoma U-87 MG Cells // *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* – 2013. – №7(42). – P. 1022-1028.
11. Babitskaya V.G., Shcherba V.V., Ikonnikova N.V. Melanin complex of the fungus *Inonotus obliquus* // *Appl. Biochem. Microbiol.* – 2000. – №4 (36). – P. 377-381.
12. Lee I.K., Kim Y.S., Jung Y.W., Yun B.S. New antioxidant polyphenols from the medicinal mushroom *Inonotus obliquus* // *Bioorg. Med. Chem. Letters.* – 2007. – V. 17. – P. 6678-6681.

13. Zhong X., Wang L., Sun D. Effects of Inotodiol Extracts from Inonotus Obliquus on Proliferation Cycle and Apoptotic Gene of Human Lung Adenocarcinoma Cell Line A549 // Chin. J. Integr. Med. – 2011. – V. 3. – P. 218-223.
14. Mazurkiewicz W., Rydel K., Podocki D., Lemieszek M.K., Langner E., Rzeski W. Separation of an aqueous extract Inonotus obliquus (Chaga). A novel look at the efficiency of its influence on proliferation of A549 human lung carcinoma cells // Acta Poloniae Pharmaceutica. – 2010. – №4 (67). – P. 397-406.
15. Mazurkiewicz W. Analysis of aqueous extract of Inonotus obliquus // Acta Poloniae Pharmaceutica. – 2006. – №6 (63). – P. 497-501.
16. Сбитнева Е.М. Гриб чага против 100 болезней. – М.: РИПОЛ классик, 2009. – 64 с.
17. Кузнецова О.Ю. Обзор современных препаратов с биологически активными композициями березового гриба чага // Разработка и регистрация лекарственных средств. – 2016. – №1(14). – С. 128-141.
18. Булатов П.К., Березина М.П., Якимов П.А. Чага, ее свойства и применение при раке IV стадии. – Чага и ее лечебное применение. – Л.: Медгиз, 1959.- С. 7-22.
19. Шиврина А.Н., Ловягина Е.В., Платонова Е.Г.. Чага и ее лечебное применение при раке IV стадии. – Чага и ее лечебное применение. – Л.: Медгиз, 1959.- С. 55-71.
20. Бриттон Б.. Биохимия природных пигментов. – М.: Мир, 1986. – 422 с.
21. Шашкина М.Я., Шашкин П.Н., Сергеев А.В. Чага в онкологии // Российский биотерапевтический журнал. – 2005. – №4 (4). – С. 59-72.
22. Кукулянская Т.А., Курченко Н.В., Курченко В.П., Бабицкая В.Г. Физико-химические свойства меланинов, образуемых чагой в природных условиях и при культивировании // Прикладная химия и микробиология. – 2002. – №1 (38). – С. 68-72.
23. Сысоева М.А. Высокодисперсные коллоидные системы и меланины чаги. Монография. – Казань: КНИТУ, 2013. – 228 с.
24. Корсун В.Ф., Трескунов К.А. Клиническая фитотерапия в онкологии. – Минск: Беларусь, 2003. – 366 с.
25. Kahlos K., Kangas L., Hiltunen R. Antitumor activity of triterpenes in Inonotus obliquus // Planta Medica. – №52. – P. 554-556.
26. Taylor A. Anticancer activity of plant extracts // Texas Reports on Biologea. Medicine. – 1956. – №14. – P. 543.
27. Nakajima Y. Antioxidant small phenolic ingredients in Inonotus obliquus (persoon) Pilat (Chaga) // Chem. Pharm. Bull (Tokyo). – 2007. – №2 (55). – P. 1222-1226.
28. Цзян Ц.Х. Противоопухолевая активность и ингибирование множественной лекарственной устойчивости раковых клеток с помощью веществ, выделенных из Inonotusobliquus // Микология и фитопатология. – 2007. – №5 (41). – С. 455-460.
29. Осецкий А.И., Грищенко В.И., Гольцев А.Н., Кравченко М.А., Стрючкова Е.В. Криогенные технологии в производстве фармацевтических, косметических, агротехнических препаратов и биологически активных пищевых добавок // Проблемы криобиологии. – 2009. – №4(19). – С. 488-499.
30. Павлюк Р.Ю. Новые прогрессивные технологии биологически активных добавок из цветочной пыльцы и растительного сырья. Монография. – Киев, 2000. – 133 с.
31. Певнева О.П., Щеголев А.А. Особенности технологии получения микродисперсных растительных материалов при отрицательных температурах и их использование в космецевтике и промышленной биотехнологии // Леса России и хозяйство в них. – 2015. – №1(52). – С. 52-54.
32. Георгиевский В.П. Технология и стандартизация лекарств. – Харьков: Рирег, 2000. – Т.2.- 781 с.
33. Архаров А.М. Основы криологии. – М: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2014. – 507 с.
34. Щеголев А.А. Криохимическая технология переработки биомассы растений с получением комплекса биоорганических соединений медицинского назначения // Новые материалы для медицины // отв. Ред. М.Г. Зуев, Л.П. Ларионов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. С. 151 – 163.

© **Разумов Е.Ю.** – д-р техн. наук, профессор, Чешский университет естественных наук в Праге, e-mail: evgeny.razumov2011@yandex.ru; **Байгильдеева Е.И.** – канд. техн. наук, доцент кафедры «Переработки древесных материалов», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»); **Сафина А.В.** – канд. техн. наук, доцент кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: alb_saf@mail.ru; **Губернаторов В.В.** – аспирант кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: Valera_gub@mail.ru.

UDC 57.043

INFLUENCE OF CRYOGENIC GRINDING OF CHAGA ON THE CHEMICAL COMPOSITION OF EXTRACTS

E.U. Razumov, E.I. Baigildeeva, A.V. Safina, V.V. Gubernatorov

The properties and chemical composition of the birch fungus - chaga, which contains a unique complex of biologically active substances and is a raw material for obtaining drugs and biologically active additives, are considered. The listed components of the fungus in the aggregate exhibit antioxidant, immunomodulating, antiviral, antidiabetic, cytotoxic properties. Areas of application of chaga in medicine, agriculture and food industry are indicated. The influence of the method of grinding vegetable raw materials on the quality of the resulting preparations, including the preservation of their biological activity, is analyzed. The expediency of using cryogenic grinding of chaga, which allows to preserve valuable substances of the fungus due to its grinding at low temperature in liquid nitrogen, has been established. The results of the analysis of the obtained dispersed phase by high performance liquid chromatography and atomic absorption spectroscopy are presented. The results of the studies indicate an increase in the content of individual valuable components of the fungus in extracts obtained on the basis of raw materials that have passed the cryo-grinding stage, compared with extracts based on raw materials obtained on the basis of traditional grinding. The data obtained can be of practical importance when using chaga in medicine.

Keywords: birch mushroom, chaga, cryo grinding, cryopowder.

References

1. Shashkina M.Ya., Shashkin P.N., Sergeev A.V. [Chemical and medico-biological properties of chaga] // Himiko-farmaceuticheskij zhurnal [Chemical and pharmaceutical journal]. - 2006. - No. 10(40). - Pp. 37-44. (InRuss.).
2. Karamatov I.D., Muradova M.M. [Chaga, birch fungus] // Biologiya i integrativnaya medicina [Biology and integrative medicine]. - 2017. - No 2. - pp. 164-179. (InRuss.).
3. Korsun V.F., Krasnopolskaya L.M., Korsun E.V., Avkhukova M.A. [Antitumor properties of fungi]. - Moscow: Prakticheskaya medicina [Practical medicine, 2012]. - 210 p. (InRuss.).
4. Shashkin M. J., Shashkin, P. N., Sergeev A. V., [Chaga, Dagovic, Ceralux in the curative and preventive practice]. - M.: EDAS. - 2009. - 64 p. (InRuss.).
5. Kuznetsova O. Yu. [Physico-chemical characteristics and biological activity of water extracts and polyphenoloxycarbon complex of the fungus] // diss. ... kand. him. nauk [Diss. Cand. chem. sciences]. - Kazan, 2004. - 158 p. (InRuss.).
6. Lee S.H., Hwang H.S., Yun J.W. Antitumor activity of water extract of a mushroom, Inonotus obliquus, against HT-29 human colon cancer cells // Phytother Res. - 2009. - V.23. - pp. 1784-1789.
7. Kim E. J., Lee Y.J., Shim H.K., Yoon J.H. A study on the mechanism by which the aqueous extract of Inonotus obliquus induces apoptosis and inhibits proliferation in HT-29 human colon cancer cells // J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. - 2006. - №5(35). - pp. 516-523.
8. Ham S.S., Kim S.H., Moon S.Y., Chung M.J., Cui C.B., Han E.K., Chung C.K., Choe M. Antimutagenic effects of subfractions of Chaga mushroom (Inonotus obliquus) extract // Mutation Research. - 2009. - V. 672. - pp. 55-59.
9. Chung M.J., Chung C.K., Jeong Y., Ham S.S. Anticancer activity of subfractions containing pure compounds of Chaga mushroom (Inonotus obliquus) extract in human cancer cells and in Balb/c mice bearing sarcoma-180 cells // Nutr. Res. Pract. - 2010. - V. 4. - pp. 177-182.
10. Shin S.H., Kim Y. J., Park J. Effect of Cell Proliferation and Apoptosis by Inonotus obliquus in Human Glioblastoma U-87 MG Cells // J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. - 2013. - №7(42). - P.1022-1028.
11. Babitskaya V.G., Shcherba V.V., Ikonnikova N.V. Melanin complex of the fungus Inonotus obliquus // Appl. Biochem. Microbiol. - 2000. - №4 (36). - pp. 377-381.
12. Lee I.K., Kim Y.S., Jung Y.W., Yun B.S. New antioxidant polyphenols from the medicinal mushroom Inonotus obliquus // Bioorg. Med. Chem. Letters. - 2007. - V. 17. - pp. 6678-6681.
13. Zhong X., Wang L., Sun D. Effects of Inotodiol Extracts from Inonotus Obliquus on Proliferation Cycle and Apoptotic Gene of Human Lung Adenocarcinoma Cell Line A549 // Chin. J. Integr. Med. - 2011. - V. 3. - pp. 218-223.

14. Mazurkiewicz W., Rydel K., Podocki D., Lemieszek M.K., Langner E., Rzeski W.. Separation of an aqueous extract *Inonotus obliquus* (Chaga). A novel look at the efficiency of its influence on proliferation of A549 human lung carcinoma cells // *Acta Poloniae Pharmaceutica*. – 2010. – №4 (67). – pp. 397-406.
15. Mazurkiewicz W. Analysis of aqueous extract of *Inonotus obliquus* // *Acta Poloniae Pharmaceutica*. – 2006. – №6 (63). – pp. 497-501. (InRuss.).
16. Sbitneva E. M. [Chaga Mushroom against 100 diseases]. - Moscow: RIPOLL classic, 2009. - 64 p. (InRuss.).
17. Kuznetsova O.Yu. [Review of modern preparations with biologically active compositions of birch fungus chaga] // *Razrabotka i registraciya lekarstvennyh sredstv* [Development and registration of medicinal products]. - 2016. - No. 1(14). - pp. 128-141. (InRuss.).
18. Bulatov P.K., Berezina M.P., Yakimov P. A. [Chaga, its properties and application in stage IV cancer]// *Chaga i ee lechebnoe primeneniye* [Chaga and its medicinal use]. - L.: Medgiz, 1959.- pp. 7-22. (InRuss.).
19. Shivrina A.N., Lovyagina E.V., Platonova E.G. [Chaga and its therapeutic use in stage IV cancer]// *Chaga i ee lechebnoe primeneniye* [Chaga and its medicinal use]. - L.: Medgiz, 1959.- pp. 55-71. (InRuss.).
20. Britton B. [Biochemistry of natural pigments]. - Moscow: Mir, 1986. – 422 p. (InRuss.).
21. Shashkina M.Ya., Shashkin P.N., Sergeev A.V. [Chaga in Oncology]// *Rossiyskiy bioterapevticheskiy zhurnal* [Russian biotherapeutic journal]. - 2005. - No. 4 (4). - pp. 59-72. (InRuss.).
22. Kukulyanskaya T.A., Kurchenko N.V., Kurchenko V.P., babitskaya V.G. [Physical and chemical properties of melanins formed by chaga in natural conditions and during cultivation]// *Prikladnaya himiya i mikrobiologiya* [Applied chemistry and Microbiology]. - 2002. - No. 1 (38). - pp. 68-72. (InRuss.).
23. Sysoeva M.A. [Highly dispersed colloidal systems and melanins of chaga]// *Monografiya* [Monograph]. – Kazan: KNRTU, 2013. - 228 p. (InRuss.).
24. Korsun V.F., Treskunov K.A. [Clinical phytotherapy in Oncology]. - Minsk: Belarus, 2003. - 366 p. (InRuss.).
25. Kahlos K., Kangas L., Hiltunen R. Antitumor activity of triterpenes in *Inonotus obliquus* // *Planta Medica*. – №52. – pp. 554-556.
26. Taylor A. Anticancer activity of plant extracts // *Texas Reports on Bi ologica. Medicine*. – 1956. – №14. – pp. 543.
27. Nakajima Y. Antioxidant small phenolic ingredients in *Inonotus obliquus* (persoon) Pilat (Chaga) // *Chem. Pharm. Bull* (Tokyo). – 2007. – №2 (55). – pp. 1222-1226.
28. Jiang TS.H. [Antitumor activity and inhibition of multiple drug resistance of cancer cells using substances isolated from *Inonotus obliquus*] // *Mikologiya i fitopatologiya* [Mycology and Phytopathology]. - 2007. - No. 5 (41). - pp. 455-460. (InRuss.).
29. Osetsky A.I., Grishchenko V.I., Goltsev A.N., Kravchenko M.A., Stryuchkova E.V. [Cryogenic technologies in the production of pharmaceutical, cosmetic, agrotechnical preparations and biologically active food additives] // *Problemy kriobiologii* [Problems of Cryobiology]. - 2009. - No. 4(19). - pp. 488-499. (InRuss.).
30. Pavlyuk R.Yu. [New progressive technologies of biologically active additives from flower pollen and plant raw materials]// *Monografiya* [Monograph]. - Kiev, 2000. - 133 p. (InRuss.).
31. Pevneva O.P., Shchegolev A.A. [Features of technology for obtaining microdisperse plant materials at negative temperatures and their use in cosmeceutics and industrial biotechnology] // *Lesa Rossii i hozyajstvo v nih* [Forests of Russia and agriculture in them]. - 2015. - No. 1(52). - pp. 52-54. (InRuss.).
32. Georgievskiy V.P. [Technology and standardization of medicines]. - Kharkiv: Rireg, 2000. - Vol. 2.- 781 p. (InRuss.).
33. Arkharov A.M. [Fundamentals of Cryology]. - M: Moscow state technical University. N.E. Bauman, 2014. - 507 p. (InRuss.).
34. Shchegolev A.A. [Cryochemical technology of processing plant biomass to obtain a complex of bio-organic compounds for medical purposes]// *Novye materialy dlya mediciny* [New materials for medicine] // *Rel. Ed. M.G. Zuev, L. P. Larionov. Ekaterinburg: Ural branch of RAS/* – 2006.- pp. 151-163. (InRuss.).

© **Razumov E.U.** – Grand PhD in Engineering sciences, Professor, Czech University of Life Sciences Prague, e-mail: evgeny.razumov2011@yandex.ru; **Baigildeeva E.I.** – PhD in Engineering sciences, associate Professor of the Department of Wood Materials Processing, Kazan National Research Technological University (KNRTU); **Safina A.V.** – PhD in Engineering sciences, Associate Professor of the Department of Architecture and Design of Wood Products, KNRTU,

e-mail: alb_saf@mail.ru; **Gubernatorov V.V.** – Post-graduate student of the Department of Architecture and Design of Wood Products, KNRTU, e-mail: Valera_gub@mail.ru.

УДК 678

ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСНОГО ОПИЛА И ВТОРИЧНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

А.С. Ершова, Е.А. Каменченко, А.Е. Шкуро, А.В. Артемов

В работе исследованы свойства образцов древесно-полимерных композитов (ДПКт) с вторичным полипропиленом и древесным опилом продольной резки. Получена серия образцов ДПКт с различным содержанием древесного опила продольной резки и смеси лубрикантов: стеариновой кислоты и полиэтиленового воска (ПВ-200). Оценены ключевые физико-механические свойства полученных композитов. Установлены зависимости между содержанием в образцах древесного опила и смеси лубрикантов, и их физико-механическими свойствами. Найденные зависимости представлены в виде полиномов второй степени. Проведена оптимизация и выбрана рациональная рецептура древесно-полимерного композита с древесным опилом продольной резки. По рациональной рецептуре получен образец композита, для которого были определены показатели физико-механических свойств. Микроструктура образцов композитов с древесным опилом продольной резки, первичным и вторичным полипропиленом была изучена с помощью метода сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что композиты с вторичным полипропиленом и древесным опилом своим эксплуатационным свойствам соответствуют уровню композитов с полиэтиленовой полимерной матрицей, наполненных древесной мукой хвойных пород марки 180, а так же композитов с матрицами из первичного полипропилена.

Ключевые слова: древесно-полимерные композиты, ДПКт, ДПК, древесный опил, вторичный полипропилен, экструзия, физико-механические свойства.

Введение

Композиты на основе термопластов, в том числе вторичных, характеризуются низкой текучестью, что ограничивает возможности формообразования из них изделий. В работе [1] исследовано влияние размеров и содержания древесных частиц на показатели вязкопластических свойств композиций состава древесные опилки/полипропилен (ДО/ПП). Авторами отмечается, что при максимальной степени наполнения (60 мас. %) коэффициент консистенции композиции ДО/ПП почти на два порядка больше, чем у матричного полимера. Следовательно, влияние скорости скольжения на касательные напряжения, возникающие при течении, с увеличением степени наполнения существенно снижается. Относительное изменение предела текучести с увеличением степени наполнения композиции ДО/ПП несколько меньше, чем коэффициента консистенции. Температурная зависимость показателей вязкопластических свойств композиций с увеличением степени наполнения уменьшается. С увеличением длины частиц наполнителя коэффициент консистенции и предел текучести композиций уменьшается, а показатель степени в законе течения увеличивается. При средней длине частиц более 3 мм влияние этого параметра снижается. Наблюдаемое влияние длины частиц на показатели вязкопластических свойств композиций ДО/ПП объясняется авторами не только изменением вероятности взаимного контакта частиц при деформировании, но и изменением ориентации частиц, поскольку длина частиц в исследованных композициях соизмерима с толщиной образцов. Увеличение длины частиц приводит к более строгой ориентации их в плоскостях, параллельных плитам, что улучшает условия относительного сдвига при деформировании образца. Увеличение степени наполнения, уменьшение длины частиц и повышение температуры, а также наличие полимерной пленки и смазки на границе образца с плитами способствуют снижению коэффициента трения материала.

В работе [2] была оценена ползучесть и некоторые механические свойства композитов на основе полипропилена и древесного волокна двух видов: короткого и длинного. Содержание наполнителя в композитах варьировалось от 40 до 50 %. В качестве компатибилизатора применялся полипропилен,

привитый малеиновым ангидридом. Компоненты предварительно подсушивались при 80 °С, а затем смешивались в высокоскоростном миксере. Образцы подготавливались методом экструзии при температуре 150-180 °С. Установлено, что с увеличением содержания наполнителя в составе композита показатель ударной вязкости по Шарпи уменьшается. Подобная тенденция характерна и для композитов содержащих длинные полимерные волокна. Авторы отмечают, что модуль ползучести композитов на основе ПП уменьшается с ростом температуры. Влажность композитов возрастает прямопропорционально содержанию в них древесных волокон, но введение 5 % мас. полипропилена с прививкой малеинового ангидрида позволяет значительно снизить гидрофильность этого материала.

В работе [3] проводится сравнение показателей физико-механических свойств композитов с полипропиленовой матрицей и различными наполнителями. Образцы были получены методом экструзии. Для большей части исследованных образцов наблюдался рост показателей физико-механических свойств при увеличении содержания наполнителя в их составе. Наиболее упругими являются образцы композитов, наполненных короткими углеродными волокнами. Наибольшей прочностью при растяжении обладают композиты с 50 мас. % длинных стеклянных волокон. По показателю ударной вязкости все полученные образцы уступают чистому полипропилену. Наибольшей ударной вязкостью (55 кДж/м²) обладает композит с 50 мас. % льна. Образцы с древесными частицами показали наименьшие результаты, их ударная вязкость не превышает 20 кДж/м². Авторы предполагают, что ДПКт с древесными наполнителями имеют хорошие перспективы в конкуренции со стеклопластиковыми и композитами наполненными углеродными волокнами благодаря относительной низкой стоимости сырья.

В работе сотрудников университета Жироны [4] освещены вопросы влияния компатибилизаторов на получение древеснонаполненных композитов с полипропиленовой матрицей. В качестве компатибилизатора в работе использовался полипропилен, привитый малеиновым ангидридом (МПП). Количество привитого малеинового ангидрида оценивалось по кислотному числу, а длина макромолекул по показателю текучести расплава. Содержание компатибилизатора в композите составляло 6 %. В качестве наполнителя в работе были использованы древесные волокна длиной 1,2 и диаметром 0,03 мм. Образцы композитов были получены методом экструзии при 170-190 °С. В качестве эталонов сравнения использовались полипропилен и композиты без компатибилизаторов. При увеличении содержания наполнителя авторами отмечался рост показателя предела прочности при растяжении. Компатибилизатор содержащий наибольшее количество звеньев малеинового ангидрида и имеющий наименее длинные цепочки макромолекул оказывает наибольший эффект на прочность при растяжении. Установлено, что наиболее прочными и стойкими к ударным нагрузкам являются высоконаполненные образцы с компатибилизатором содержащим наименьшее количество малеиновых групп и имеющим наиболее длинные цепочки. Авторы подчеркивают, что независимо от содержания кислотных групп и длины цепей макромолекул компатибилизатора, его присутствие в составе композита позволяет значительно повысить механическую прочность материала.

В работе [5] было проведено исследование влияния микроструктуры композитов с полипропиленовой матрицей и сосновой древесной мукой на их свойства. Содержание наполнителя в образцах составляло 40 мас. %. В качестве компатибилизатора был использован малеинизированный полипропилен в количестве 5 масс. %. Образцы композитов были экструдированы, при 180-200 °С. Перед экструзией древесная мука сушилась в течение 8 часов при 80 °С. В результате была установлена связь между микроструктурой и износом полученных композитов, а так же установлены коэффициенты трения и износа. Значения коэффициентов трения ДПКт и древесины очень близки, и в то же время значительно выше, чем у полипропилена. Механизм износа ДПКт отличается от механизма износа древесины, поскольку из-за присутствия полипропилена в структуре композита снижается влияние негативных эффектов расслаивания и продольного прогиба. Авторы отмечают, что плотность образцов ДПКт выше плотностей исходных компонентов благодаря нарушению ячеистой структуры древесины и заполнения ее полипропиленом.

В работе [6] рассмотрены вопросы влияния содержания смазки в составе ДПКт на их механические и реологические свойства. В качестве полимерной матрицы в работе был так же использован полипропилен, а в качестве наполнителя - древесные опилки. В качестве смазки использовали неметаллический лубрикант для ДПКт на основе полиолефинов – Struktol TPW-113, в качестве компатибилизатора - малеинизированный полипропилен. Перед использованием опилки сушились в течение 16 часов при 100 °С. Компоненты древесно-полимерных композитов предварительно

смешивались в лабораторной мельнице. Образцы ДПКт были получены экструзией при 170-190 °С. Авторы отмечают, что предел прочности при растяжении увеличивается пропорционально росту содержания компатибилизатора в составе композита, и уменьшается с ростом содержания в образце лубриканта. Показатель текучести расплава полученных образцов так же возрастает пропорционально увеличению массовой доли лубриканта в составе ДПКт. Полученные фотографии СЭМ показывают улучшение качества поверхности образцов композитов в присутствии лубриканта и компатибилизатора в полимерной матрице.

В работе группы исследователей из тегеранского исследовательского университета лесов и пастбищ [7] рассмотрены вопросы биостойкости древесно-полимерных композитов с полипропиленовой полимерной матрицей. В качестве наполнителей в работе использовались отходы сельскохозяйственных культур: рисовой шелухи, сахарного тростника, а так же костная мука. В качестве компатибилизатора применялся малеинизированный полипропилен. Образцы ДПКт были получены экструзией при 160-185 °С. Стандартные образцы для испытаний изготавливались методом литья под давлением. Биостойкость полученных композитов оценивалась по изменению их массы после выдержки их в грунте. Авторы отмечают, что использование шелухи риса и жмыха сахарного тростника в качестве наполнителя для композитов с полипропиленовой матрицей позволяет увеличить все рассматриваемые физико-механические свойства по сравнению с композитом с древесной мукой, за исключением ударной вязкости.

Для эффективной конкуренции ДПКт с традиционными материалами производителям необходимо постоянно снижать издержки и привлекать в производство новые наукоемкие технологии. Использование вторичного сырья в производстве древесно-полимерных композитов с термопластичными полимерными матрицами (ДПКт) является перспективным и экономически целесообразным направлением развития отрасли. Тем не менее, использование вторичного сырья в производстве ДПКт всегда сопряжено с рядом трудностей. Целью данной работы является получение и изучение свойств древесно-полимерных композитов с полипропиленовой матрицей и древесным опилом.

Методы и материалы

В качестве полимерной матрицы ДПКт использовали первичный и вторичный полипропилен марки 21030-16, предоставленный ОАО «СЗТТ» (г. Екатеринбург). Показатель текучести расплава (ПТР) вторичного полипропилена марки 21030-16, определенный при температуре 230 °С и нагрузке 2,16 кг составляет 3,4 г/10 минут. В качестве наполнителей в настоящей работе использовали древесный опил продольной резки, предоставленный ООО «Первая лесопромышленная компания» (г. Алапаевск) и древесную муку хвойных пород марки 180 производства ООО «Юнайт» (г. Волжск). Свойства, использованного в работе опила, представлены в таблице 1. В качестве смазывающих агентов применяется стеариновая кислота техническая марки Т-32 (ГОСТ 6484-96) и полиэтиленовый воск. Поставщик ООО «РусхимНефть».

Таблица 1 – Фракционный состав измельченного лигнина

Показатель	Значение
Породный состав древесины (массовая доля основной породы)	Сосна (≥ 95 %)
Цвет	Светло-коричневый
Абсолютная влажность, %	10,4
Массовая доля остатка, %, на сетке:	
5	0,88
25	6,1
07	37,2
025	42,3
018	8,35
0125	1,94

Для исследования свойств ДПКт полученных на основе ПЭНД и гидролизного лигнина и оценки влияния одновременно изменяемых технологических факторов был проведен двухфакторный

эксперимент по методу Бокса-Уилсона [6]. Область изменения входных факторов представлена в таблице 2. Матрица эксперимента с кодированными значениями факторов по плану Бокса-Уилсона представлена в таблице 3.

Таблица 2 – Области изменения входных факторов

Название параметра	Условное обозначение	Значение параметра	
		min (-1)	max(+1)
Массовая доля древесного опила, %	Z_1	40	60
Массовая доля лубрикантов, %	Z_2	0	3

Смешение компонентов ДПКт производилось на лабораторном одношнековом экструдере с тремя зонами нагрева. Температуры в I, II и III зоне составляли соответственно 200, 210 и 220 °С. Методом горячего компрессионного прессования при температуре 180 °С и давлении 10 МПа изготавливались плиты толщиной 4-5 мм. Из отпрессованных плит вырезались стандартные образцы для проведения испытаний физико-механических свойств.

Таблица 3 – Матрица эксперимента с кодированными и натуральными значениями факторов

№	Кодированные значения факторов		Натуральные значения факторов	
	X_1	X_2	Z_1 , %	Z_2 , %
1	1	1	60	3
2	1	-1	40	3
3	-1	1	60	0
4	-1	-1	40	0
5	0	1,47	60	1,5
6	0	-1,47	40	1,5
7	1,47	0	50	3
8	-1,47	0	50	0
9	0	0	50	1,5

За выходные параметры в эксперименте были приняты следующие свойства образцов ДПКт:

- $y_1(\delta_{и})$ – предел прочности при изгибе, МПа;
- $y_2(H_B)$ – твёрдость по Бринеллю, МПа;
- $y_3(E)$ – контактный модуль упругости, МПа;
- $y_4(\delta_p)$ – предел прочности при растяжении, МПа;
- $y_5(a)$ – ударная вязкость, кДж/м²;
- $y_6(a_n)$ – ударная вязкость с надрезом, кДж/м²;
- $y_7(ВП_{24})$ – водопоглощение за 24 часа, % масс.;
- $y_8(ВП_{30})$ – водопоглощение за 30 суток, % масс.

Результаты

В качестве полимерной матрицы в настоящем исследовании использовался вторичный полипропилен предоставленный «Свердловским заводом трансформаторов тока». При производстве изделий для трансформаторов тока может происходить старение полипропилена. Старение полипропилена может приводить к уменьшению длины макромолекул, а так же появлению в цепях кислородсодержащих функциональных групп. Чтобы оценить изменения структуры, произошедшие с полимером в процессе его переработки, были получены ИК-спектры образцов первичного и вторичного полипропилена (рис. 1). Полученные данные свидетельствуют о том, что химический состав полимера остался неизменным, следов окислительной деструкции не обнаружено. Измерение показателя текучести расплава образцов первичного и вторичного полипропилена так же подтверждает гипотезу об отсутствии существенных изменений в структуре полимера после переработки: ПТР первичного полипропилена 3,5 г/10 минут, ПТР вторичного полипропилена – 3,4 г/10 минут.

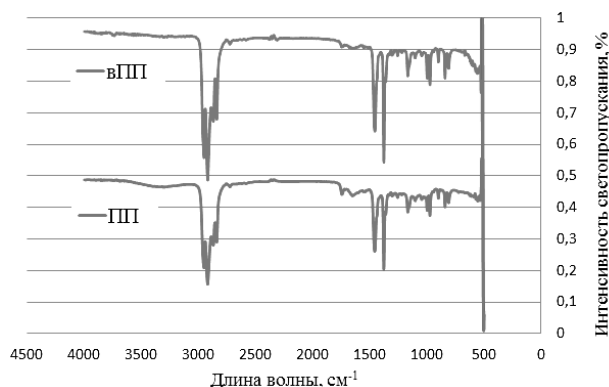


Рис. 1. ИК-спектры образцов полипропилена

Средние арифметические значения физико-механических свойств образцов полученных древесно-полимерных композитов представлены в таблице 4. Наибольшей прочностью при изгибе обладают композиты, представленные в плане под номерами 6 и 9. Максимальные твердость по Бринеллю, предел прочности при растяжении и контактный модуль упругости при сжатии имеет композит, представленный в плане под номером 6. Так же этот композит, содержащий всего 40 мас. % древесного опила, является самым водостойким из всех полученных.

Таблица 4 – Свойства образцов ДПКт с гидролизным лигнином

Показатель	Номер опыта в плане								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Прочность при изгибе, МПа	25,3	29,3	24,2	31,7	20,2	35,1	22,1	19,5	36,0
Твёрдость по Бринеллю, МПа	59,0	70,3	42,6	70,2	52,1	83,3	70,6	63,0	58,5
Контактный модуль упругости, МПа	735	885	502	889	640	1068	736	899	727
Предел прочности при растяжении, МПа	10,3	11,9	7,5	11,6	6,9	12,6	7,9	7,4	7,9
Ударная вязкость, кДж/м ²	2,5	2,9	2,4	2,5	2,4	2,6	2,6	2,2	2,6
Ударная вязкость с надрезом, кДж/м ²	2,0	1,6	2,1	1,9	1,9	1,7	1,9	1,7	1,8
Водопоглощение за 24 часа, % масс.	2,4	1,0	3,0	1,0	3,0	0,8	1,8	2,9	2,0
Водопоглощение за 30 суток, % масс.	15,0	8,6	18,4	8,5	17,7	7,0	11,5	15,0	13,1

Для получения экспериментально-статистических моделей свойств ДПКт был проведен регрессионный анализ полученных результатов эксперимента с вероятностной оценкой адекватности полученных моделей.

Экспериментально-статистические модели объектов представлялись в виде полинома второй степени с линейными эффектами факторов:

$$y = b_0 + b_1 \cdot Z_1 + b_2 \cdot Z_2 + b_3 \cdot Z_1 \cdot Z_1 + b_3 \cdot Z_2 \cdot Z_2 + b_4 \cdot Z_1 \cdot Z_2,$$

где b_0, b_1, b_2, b_3, b_4 – коэффициенты уравнения для входных факторов;

Z_1, Z_2 – кодированные значения входных факторов.

По результатам регрессионного анализа были получены следующие уравнения регрессии, описывающие экспериментальные данные с вероятностью Р:

$$y_1 = 1,52 \cdot Z_1 + 5,5 \cdot Z_2 + 0,033 \cdot Z_1 \cdot Z_2 - 0,02 \cdot Z_1 \cdot Z_1 - 2,3 \cdot Z_2 \cdot Z_2, (P=0,976)$$

$$y_2 = 3,99 \cdot Z_1 - 6,62 \cdot Z_2 + 0,24 \cdot Z_1 \cdot Z_2 - 0,055 \cdot Z_1 \cdot Z_1 - 0,93 \cdot Z_2 \cdot Z_2, (P=0,995)$$

$$y_3 = 43,19 \cdot Z_1 + 47,62 \cdot Z_2 - 1,21 \cdot Z_1 \cdot Z_2 - 0,52 \cdot Z_1 \cdot Z_1 + 6,92 \cdot Z_2 \cdot Z_2, (P=0,999)$$

$$y_4 = 0,57 \cdot Z_1 - 0,91 \cdot Z_2 + 0,02 \cdot Z_1 \cdot Z_2 - 0,01 \cdot Z_1 \cdot Z_1 + 0,11 \cdot Z_2 \cdot Z_2, (P=0,971)$$

$$y_5 = 0,096 \cdot Z_1 + 0,393 \cdot Z_2 - 0,057 \cdot Z_1 \cdot Z_2 - 0,001 \cdot Z_1 \cdot Z_1 - 0,006 \cdot Z_2 \cdot Z_2, (P=0,998)$$

$$y_6 = 0,067 \cdot Z_1 - 0,23 \cdot Z_2 + 0,0025 \cdot Z_1 \cdot Z_2 - 0,0006 \cdot Z_1 \cdot Z_1 + 0,029 \cdot Z_2 \cdot Z_2, (P=0,999)$$

$$y_7 = -0,011 \cdot Z_1 + 0,023 \cdot Z_2 - 0,007 \cdot Z_1 \cdot Z_2 + 0,001 \cdot Z_1 \cdot Z_1 + 0,04 \cdot Z_2 \cdot Z_2, (P=0,981)$$

$$y_8 = 0,029 \cdot Z_1 + 1,42 \cdot Z_2 - 0,05 \cdot Z_1 \cdot Z_2 + 0,005 \cdot Z_1 \cdot Z_1 + 0,11 \cdot Z_2 \cdot Z_2, (P=0,997)$$

Результаты графического анализа полученных уравнений регрессии для физико-механических свойств образцов ДПКт с гидролизным лигнином представлены на рисунках 2-4.

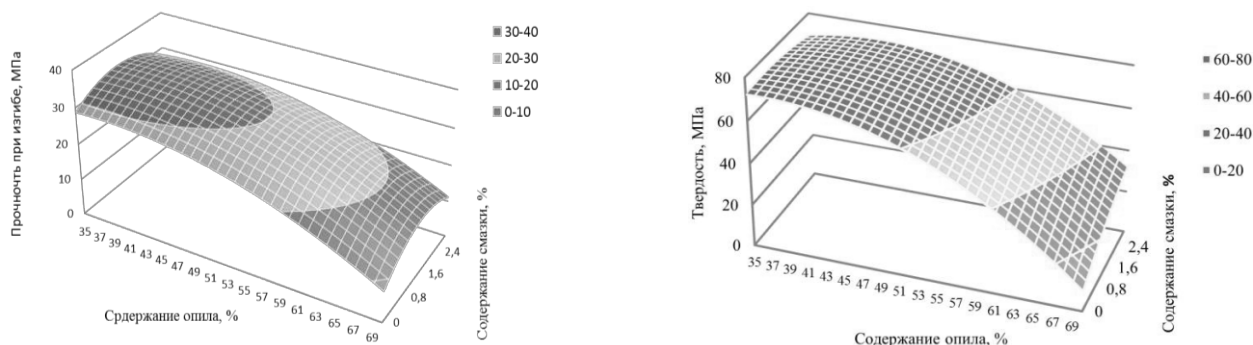


Рис. 2. Графики зависимостей предела прочности при изгибе и твердости композита от содержаний смеси лубрикантов и древесного опила

Анализ рисунков 2 – 4 позволяет отметить, что, с увеличением содержания древесного опила продольной резки в составе композита, наблюдается снижение значений показателей твердости по Бринеллю, пределов прочности при изгибе и растяжении, контактного модуля упругости при сжатии, и ударной вязкости. В тоже время композитам с большей степенью наполнения характерны относительно высокие значения показателей ударной вязкости с надрезом, водопоглощения за 24 часа и водопоглощения за 30 суток.

Присутствие лубрикантов в составе композита позволяет повысить показатели твердости по Бринеллю, предела прочности при растяжении, ударной вязкости и ударной вязкости с надрезом; снизить водопоглощение. Зависимость предела прочности при изгибе от содержания смазки в составе композита носит ярко выраженный экстремальный характер. Наибольших значений этого показателя достигают композиты, содержащие в своем составе 1,5-1,6 % смазки.

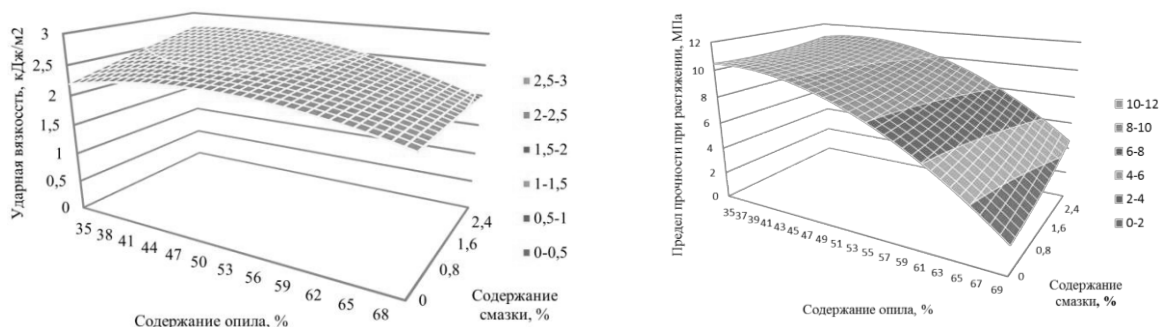


Рис. 3. Графики зависимостей ударной вязкости и предела прочности при растяжении от содержаний смеси лубрикантов и древесного опила

По полученным уравнениям регрессии с помощью метода нелинейной оптимизации для ДПКт на основе ПЭНД и гидролизного лигнина, была подобрана наиболее рациональная рецептура при максимальном значении целевой функции (прочность при изгибе, $y_1 \rightarrow \max$) и следующих ограничениях:

- твердость по Бринеллю – не менее 50 МПа;
- водопоглощение за 30 суток – не более 15 мас. %;
- содержание полипропилена – не более 50 мас. %.

В результате был предложен для экспериментальной проверки следующий рациональный состав ДПКт:

- полипропилен вторичный марки 21030-16 – 50 мас. %;
- лубриканты – 1,5 мас. %;
- древесный опил продольной резки – 48,5 мас. %.

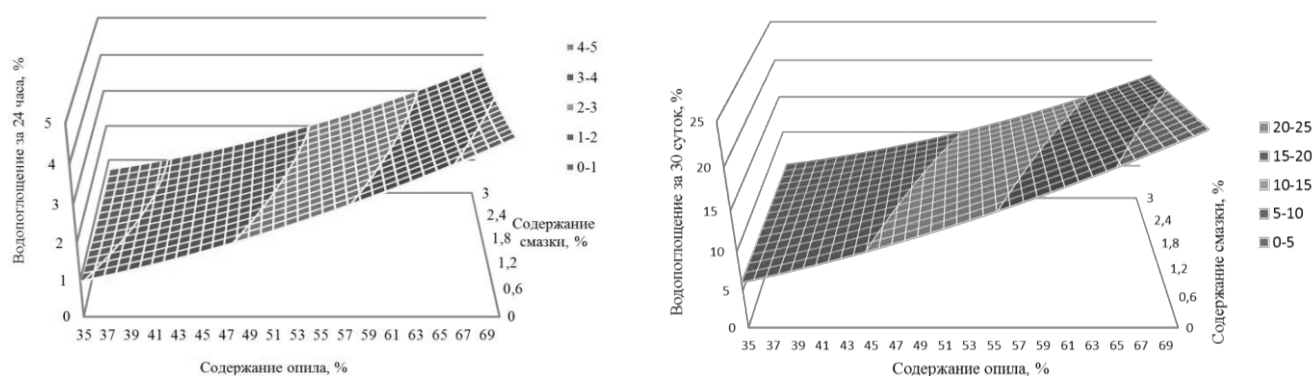


Рис. 4. Графики зависимостей водопоглощения за 24 часа и водопоглощения за 30 суток от содержаний смеси лубрикантов и древесного опила

Результаты экспериментальной проверки оптимальной рецептуры ДПКт приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Физико-механические показатели образцов полученных по оптимальной рецептуре

Показатель физико-механических свойств	Расчетное значение	Фактический результат	Расхождение фактического и расчётного результата, %
Прочность при изгибе, МПа	31,6	36,0	12,3
Водопоглощение за 30 суток, %	12,4	13,1	5,3
Твердость по Бринеллю, МПа	68,1	58,5	16,4

Достигнутые показатели физико-механических свойств образцов ДПКт со вторичным полипропиленом и опилом продольной резки, полученных по предложенной оптимальной рецептуре с достаточной точностью совпадают с прогнозируемыми. Максимальное отклонение величины фактического результата от расчетного значения составило 16,4 % в случае показателя твердости по Бринеллю. Целевая функция оптимизации – прочность при изгибе отклоняется от расчетного значения на 12,3 % в большую сторону.

Так же была изучена морфология сколов образцов ДПКт методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 5).

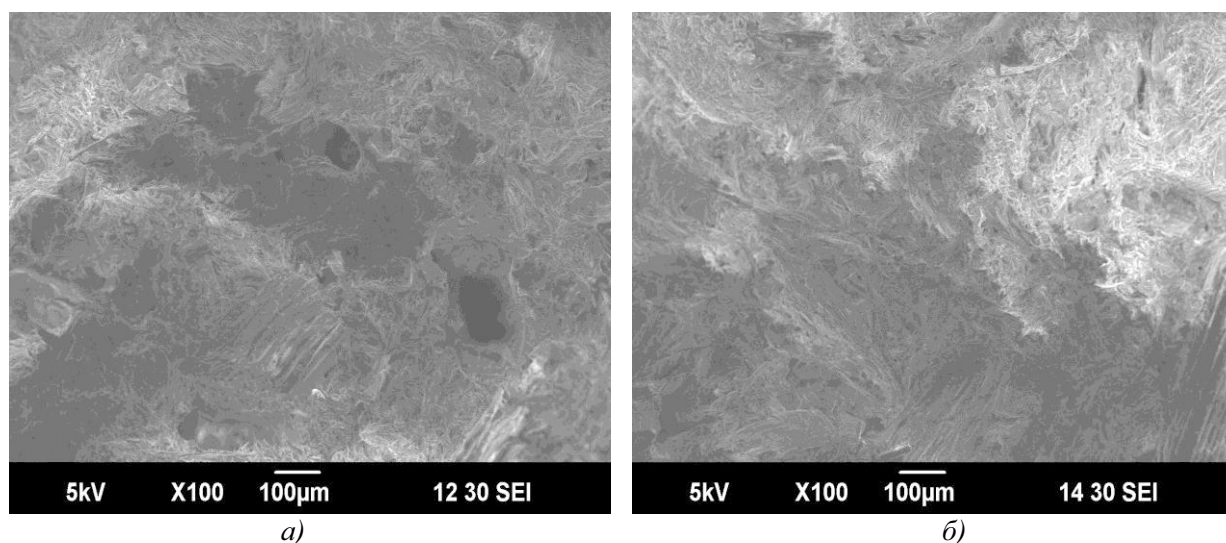


Рис. 5. Микроструктура композитов, с первичным ПП (а) и со вторичным ПП, полученных по предложенной рецептуре (б)

Микроструктура композитов, полученных по оптимальной рецептуре более однородна, чем у образцов композита на основе первичного полипропилен. Композиты с вторичным полипропиленом и древесным опилом по своим эксплуатационным свойствам соответствуют уровню композитов с полиэтиленовой полимерной матрицей, наполненных древесной мукой хвойных пород марки 180, а так же композитов с матрицами из первичного полипропилена. Повышение величины показателя предела прочности при изгибе у композитов, полученных по разработанной рецептуре, является важнейшим конкурентным преимуществом данного материала.

Заключение

Установлен ряд закономерностей влияния содержания в композитах древесного опила продольной резки и смеси лубрикантов на показатели ключевых эксплуатационных свойств древесно-полимерных композитов. По результатам проведенного анализа получены экспериментально-статистические модели в виде полиномов второй степени с линейными эффектами факторов. Показано, что композиты с вторичным полипропиленом и древесным опилом, по своим эксплуатационным свойствам не уступают композитам с полиэтиленом и древесной мукой, а так же композитам на основе первичного полипропилена.

Найдены рациональные значения технологических факторов получения ДПКт на основе вторичного полипропилена и древесного опила, позволяющие производить изделия, не уступающие по свойствам композитам на основе ПЭНД и древесной муки. На основе проведенных исследований выбрана следующая рецептура: древесный опил продольной резки – 50 мас. %, вторичный полипропилен марки 21030-16 – 48,5 мас. %, полиэтиленовый воск (ПВ-200) – 0,75 мас. % и стеариновая кислота техническая - 0,75 мас. %.

Литература

1. Спиглазов, А.В. Влияние размеров древесных частиц и степени наполнения на текучесть композиций с полипропиленом / А.В. Спиглазов, В.П. Ставров // Пластические массы, 2004. - №12. - С. 50-52.
2. Bledzki A. Creep and impact properties of wood fibre–polypropylene composites: influence of temperature and moisture content / A. Bledzki, O.Faruk // Composites Science and Technology – 2004. V. 64. №5. P. 693-700.
3. Sobczak L. Polypropylene composites with natural fibers and wood/Lukas Sobczak, Reinhold W. Lang, Andreas Haide//Composites Science and Technology – 2012.V72. №5. P. 550-557.
4. Franco-Marquès, E. Influence of coupling agents in the preparation of polypropylene composites reinforced with recycled fibers / Franco-Marquès, E., Méndez, J. A., Pèlach, M. A., Vilaseca, F., Bayer, J., and Mutjé, P // Chemical Engineering Journal – 2011. – P. 1170-1178.
5. Aurrekoetxea J. Effects of micfostructure on wear behaviour of wood reinforced polypropylene composite/J. Aurrekoetxea, M. Sarrionandia и X. Gomez //Wear. – 2008. V.265. №5. P. 606-611.
6. Bettini H.S.P. Effect of lubricant on mechanical and rheological properties of compatibilized PP/sawdust composites / H.S.P. Bettini, M.P. Pereirade, M. Josefovich, P. Andres, R. Muñoz, C. Lotti, L. Henrique, C. Mattoso // Carbohydrate Polymers Carbohydrate Polymers. - V. 94. №2. P. 800-806.
7. Nourbakhsh A. Characterization and biodegradability of polypropylene composites using agricultural residues and waste fish / A. Nourbakhsh, A. Ashori, A.K. Tabrizi // Composites Part B: Engineering – 2014. P. 279-283.

© **Ершова А.С.** – магистрант кафедры «Технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров», ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет» (ФГБОУ ВО «УГЛТУ»), e-mail: anuta-1997-29@mail.ru; **Каменченко Е.А.** – магистрант кафедры «Технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров», ФГБОУ ВО «УГЛТУ», e-mail: katya.patrick@mail.ru; **Шкуро А.Е.** – канд. техн. наук, доцент кафедры «Технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров», ФГБОУ ВО «УГЛТУ», e-mail: zj@weburg.me; **Артемов А.В.** – канд. техн. наук, доцент кафедры «Технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров», ФГБОУ ВО «УГЛТУ», e-mail: tom-art@ya.ru.

UDC 678

WOOD-POLYMER COMPOSITES BASED ON WOOD SAWDUST AND SECONDARY POLYPROPYLENE

A.S. Ershova, E.A. Kamenchenko, A.E. Shkuro, A.V. Artemov

In this work, the properties of wood-polymer composites with secondary polypropylene and wood sawdust of longitudinal cutting were investigated. A series of WPC samples with different contents of wood sawdust and a lubricants mixture (stearic acid and polyethylene wax) were obtained. The key physical and mechanical properties of the obtained composites are evaluated. Dependencies between the content of sawdust and a mixture of lubricants in the samples and their physic and mechanical properties were established. The found dependences are presented in the form of polynomials of the second degree. Optimization was carried out and a rational formulation of a wood-polymer composite with a wood sawdust of longitudinal cutting was selected. According to a rational formulation, a composite sample was obtained. Indicators of physical and mechanical properties were determined for this composite. The specimens microstructure of composites with wood sawdust, primary and secondary polypropylene was studied using scanning electron microscopy (SEM). It has been established that composites with secondary polypropylene and wood sawdust in their performance properties correspond to the level of composites with a polyethylene polymer matrix filled with wood flour of softwood grade 180, as well as composites with matrices of primary polypropylene.

Keywords: wood-polymer composites, WPC, WPCt, sawdust, secondary polypropylene, extrusion, physical and mechanical properties.

References

1. Spiglazov, A.V., Stavrov V.P. [Influence of wood particle sizes and filling degree on the fluidity of compositions with polypropylene] // *Plasticheskie massy* [Plastic masses], 2004. - №12. - pp. 50-52. (In Russ.).
2. Bledzki A., Faruk O. Creep and impact properties of wood fibre-polypropylene composites: influence of temperature and moisture content // *Composites Science and Technology* – 2004. V. 64. No 5. pp. 693-700.
3. Sobczak L. Reinhold W. Lang, Andreas Haide. Polypropylene composites with natural fibers and wood // *Composites Science and Technology* – 2012.V72. No 5. pp. 550-557.
4. Franco-Marquès, E., Méndez, J.A., Pélach, M.A., Vilaseca, F., Bayer, J., Mutjé, P. Influence of coupling agents in the preparation of polypropylene composites reinforced with recycled fibers // *Chemical Engineering Journal* – 2011. – pp. 1170-1178.
5. Aurrekoetxea J., Sarrionandia M., Gomez X. Effects of micfostructure on wear behaviour of wood reinforced polypropylene composite // *Wear*. – 2008. V.265. No. 5. pp. 606-611.
6. Bettini H.S.P., Pereirade M.P., Josefovich M., Andres P., Muñoz R., Lotti C., Henrique L., Mattoso C. Effect of lubricant on mechanical and rheological properties of compatibilized PP/sawdust composites // *Carbohydrate Polymers* Carbohydrate Polymers. - V. 94. No 2. pp. 800-806.
7. Nourbakhsh A., Ashori A., Tabrizi A.K. Characterization and biodegradability of polypropylene composites using agricultural residues and waste fish // *Composites Part B: Engineering* – 2014. pp. 279-283.

© **Ershova A.S.** – graduate student of the department of Pulp and Paper Technologies and Polymer Processing, Ural State Forestry Engineering University (USFEU), e-mail: anuta-1997-29@mail.ru; **Kamenchenko E.A.** – graduate student of the department of Pulp and Paper Technologies and Polymer Processing, USFEU, e-mail: katya.patrick@mail.ru; **Shkuro A.E.** – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Pulp and Paper Technologies and Polymer Processing, USFEU, e-mail: zj@weburg.me; **Artemov A.V.** – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor at the Department of Technologies for Pulp and Paper Production and Polymer Processing, USFEU, e-mail: tom-art@ya.ru.

УДК 674.812.2

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

З.Г. Саттарова, Д.Ф. Зиатдинова, Д.А. Ахметова, Р.Р. Фахрутдинов, Л.И. Булгар

В данной работе представлен анализ актуальных зарубежных и отечественных исследований по разработке теплоизоляционных композиционных материалов из древесных отходов. Приведено описание теплоизоляционных композиционных материалов, присущие им свойства, сферы и области, в которых возможно их применение и современные способы их изготовления. Сформировано заключение об актуальном состоянии отрасли, её перспективности и недостатках. Для анализа представлены современные работы иностранных и отечественных ведущих специалистов в области композиционных материалов. Для рассмотрения были отобраны работы, в которых предлагаются новые способы и технологии по получению современных композиционных материалов.

Ключевые слова: древесина, полимер, теплоизоляция, плита, панель, свойства.

Введение

На сегодняшний день ассортимент теплоизолирующих материалов позволяет подобрать оптимальный продукт покупателям с любым бюджетом. Особенно популярны в последнее время утеплители в форме плит. Они легко устанавливаются, держат форму и служат на протяжении долгих лет, не доставляя никаких проблем. Список задач, для решения которых применяются теплоизоляционные изделия, весьма широк. Это утепление фасадов, кровель, полов, перекрытий и подвалов домов, всевозможных видов коммуникаций и трубопроводов [1]. В статье пойдет речь о том, какие проводились исследования в области теплоизоляционных материалов, а также их виды и особенности.

Теплоизоляционные материалы классифицируют по различным показателям, основными же являются надежность, теплопроводность и долговечность материала, из которого сделана теплоизоляция. Теплоизоляционные материалы можно классифицировать на неорганические и органические. Отличные прочностные качества определяют эксплуатационную надежность данного материала и его умение сохранять установленную форму. Основными показателями, характеризующими прочность материала, являются: прочность на сжатие и растяжение, прочность на отрыв слоёв.

Для снижения тепловых потерь необходимы материалы с хорошим тепловым сопротивлением, однако, у таких материалов недостаточные прочностные характеристики, не позволяющие использование материала без дополнительных конструкций. Эффективность современных строительных теплоизоляционных материалов обуславливается следующими показателями: средняя плотность менее 200 кг/м³ и коэффициент теплопроводности менее 0,06 Вт/м·К; минимальные затраты энергии и сырья на производство; срок окупаемости их применения в конструкциях не более 5-10 лет; наличие доступного местного сырья для производства теплоизоляционных материалов, так как из-за низкой средней плотности (большого объема при малом весе) их экономически нецелесообразно перевозить на большие расстояния [2].

Особенностью однослойных теплоизоляционных панелей является невозможность выполнения конструкционных функций. В связи с этим целесообразно использование, в зависимости от климатических условий, слоистых конструкций с разделным назначением каждого слоя и применением для него наиболее эффективного материала. К примеру: сложные многослойные конструкции из железобетонных панелей, блоков легкого бетона, кирпича со средним слоем из теплоизоляции, а ещё многослойные системы фасадного утепления – вентилируемые фасады и системы «мокрого» типа. В любом случае теплоизоляционная панель будет составляющим элементом теплоизолирующей конструкции [3].

Теплоизоляционные материалы в виде плит

За прошедшие десятилетия человек придумал теплоизоляционные материалы не только из первичного сырья, но и из вторичного, что позволило утилизировать и монетизировать отходы производства.

В качестве теплоизоляционных материалов применяются арболит, фибролит, ксилолит, опилкобетон, королит, перлитцементные плиты и другие. В этих материалах роль матрицы выполняет цемент.

Арболит это строительный материал, разновидность легкого бетона, главными преимуществами которого являются малый вес и повышенная звуко- и теплоизоляция, однако, материал требует дополнительной защиты от влаги [4].

Фибролит – это функциональный строительный материал на основе древесной стружки. Фибролит устойчив к влиянию огня и не подвержен процессам гниения, но в отличие от арболита склонен к заражению грибом [5].

При возведении больших промышленных зданий зачастую применяют удобные и надежные перлитобетонные утеплители. Они являются огнеупорными материалами, устойчивы к воздействию высоких температур и обладают высокими тепло- и звукоизоляционными характеристиками. В качестве недостатка можно отметить хрупкость при транспортировке [6].

Следующий материал это опилкобетон – конструктивно-теплоизоляционный легкий бетон. Блоки опилкобетона возможно подвергать абсолютно любой механической обработке, так как они буквально не дают трещин и сколов, но он является хрупким материалом [7].

В качестве строительных материалов используется ксилолит. Материалы из ксилолита обладают хорошей огнестойкостью и биостойкостью, они гигиеничны и высокопрочны, впрочем, его невозможно использовать в местах с повышенной влажностью и других агрессивных сред [8].

Решением утилизации отходов коры стал королит. Для материала характерна экологичность и хорошая звукоизоляция, но в то же время материал имеет малую твердость и легко деформируется [9].

Нашел свою нишу применения такой материал, как торфяные плиты. Они могут быть использованы для теплоизоляции поверхностей промышленного оборудования с температурой не более 100 °С, им свойственно быстрое увлажнение и поражаемость грибком [10].

Одним из наиболее популярных и востребованных утеплителей сегодня является минеральная вата. Обладает прекрасными тепловыми характеристиками, но в то же время имеет невысокие прочностные характеристики, малую жесткость, большой вес, дороговизну [11].

Базальтовые (или каменные) теплоизоляционные материалы являются не менее актуальными и пользуются завидным спросом. Они обладают хорошими звукоизолирующими качествами, но малоустойчивы к воздействию влаги и содержат вредные организму связующие смолы [12].

Не менее популярными сегодня считаются пенополистирольные теплоизолирующие материалы. Такие плиты имеют легкий вес, устойчивы к воздействию влаги, в то же время, материал легковоспламеняемый, не переносит контакта с растворителями [13].

Благодаря своим уникальным свойствам пенополиуретан (ППУ) широко используется в различных сферах деятельности. Этот материал отличается небольшим весом, паро- и влагонепроницаемостью и высокой стоимостью [14].

Стекловолоконные теплоизоляционные плиты изготавливают из вторичного сырья стекольной промышленности. Для этих материалов характерна низкая теплопроводность, химическая устойчивость и упругость, экологичность. Недостатком стекловолоконных изделий считается их способность впитывать влагу [15].

Обзор исследований в области производства теплоизоляционного материала

На протяжении многих лет научными группами были изучены свойства и способы изготовления различных теплоизоляционных материалов.

Р.Г. Сафин и другие [16] разработали высокоэффективный экологически чистый и теплоизоляционный материал, обладающий повышенными теплофизическими показателями и прочностью, а также технологию производства теплоизоляционного материала.

В.А. Салдаев и другие [17] описали технологию получения древесно-полимерного теплоизоляционного материала с улучшенными эксплуатационными свойствами, высокими теплофизическими показателями и низкой рыночной стоимостью. Ярким примером этого направления является производство и применение древесно-полимерных композитов, состоящих из пенополиуретана, смешанного с технологической щепой. Был разработан и экспериментально обоснован состав древесно-полимерного теплоизоляционного материала. Выявлено соотношение исходных компонентов, которые необходимо выдерживать в следующих диапазонах : технологическая щепа 56 - 68 масс. %, полиол 17,6 – 12,8 масс. %, полиизоцианат 26,4 – 19,2 масс. %, антипирен 0,08 – 0,09 л/кг. Данный материал обладает низкой рыночной стоимостью, что способствует его расширенному использованию в различных строительных отраслях.

Н.Ф. Тимербаев и другие [18] описали способ получения пористого теплоизоляционного материала на основе древесных и термопластичных отходов. Способ заключается в смешение наполнителя, связующего и химической добавки. В качестве наполнителя используют древесную технологическую щепу толщиной 4 ± 2 мм, в качестве связующего используют термопластичные пластмассы, в качестве химической добавки используют вспенивающий агентазодикарбонамид, предварительно смешанный со связующим, при этом смешение наполнителя и связующего с химической добавкой осуществляют при температуре 215 ± 15 °С. После смешения всех компонентов полученную смесь заливают в формы, формы закрывают крышкой, фиксируют запорами и выдерживают в течение 20-30 минут. Предлагаемое решение относится к технологии получения древесно-полимерных композиций и может быть использовано в промышленности строительных материалов, мебельной промышленности, машиностроении и при изготовлении теплоизоляционных изделий.

И.Я. Хасаншин [19] в своей работе описал способ производства многослойных конструкционных материалов типа сэндвич. Способ производства включает операции укладки в обогреваемую форму двух облицовочных слоев формовочного пресс-материала и теплоизоляционного слоя из пористого открытоячеистого пенополиуретана или фенольно-резольного пенопласта между ними, термопрессования, выдержки, извлечения из формы. В качестве облицовочных слоев применяют полиэфирный стеклонанполненный пресс-материал - растекающийся препрег. Для увеличения жесткости пенопласта производят его предварительную обработку органическим растворителем для открытия пор и пропитки суспензией из эпоксидной смолы, полиэтиленполиамина и неорганического порошкового материала. Данное решение обеспечивает повышение огнестойкости, адгезии и прочности на изгиб получаемой сэндвич-конструкции и оптимизацию технологичности процесса. Материал относится к области композиционных материалов, используемых в строительстве, судостроении, автомобильной, аэрокосмической отраслях, и касается способа производства многослойных конструкционных материалов типа сэндвич.

А.В. Кочерженко [20] разработал теплоизоляционный материал на основе пенополиуретана, который получается путём смешения полиизоцианата с наполнителем с добавлением затем полиола и последующем смешением готового материала. Результаты проведенных исследований показывали, что в процессе образования наполненных пенополиуретанов химических реакций между компонентами пенополиуретана и элементами наполнителей не происходит, то есть процесс вспенивания зависит в основном от гранулометрии наполнителя и его процентного содержания в общей массе пенополиуретана. Материал относится к производству строительных материалов и может быть использован для теплоизоляции строительных конструкций различного назначения и для теплоизоляции трубопроводов.

Т.А. Горшкова [21] предложила технологию изготовления многослойных теплоизоляционных панелей на основе полимерных материалов. Строительная панель предназначена для утепления кровли или стен сооружения и включает в себя наружную и внутреннюю обшивки. Целью данной работы являлось усовершенствование технологии изготовления многослойного теплоизоляционного материала на основе композитного полимера, которая исключает некоторые недостатки существующих технологий. Изменение имеющихся технологий за счёт выбора новых материалов и изменения технологии сборки привело к упрощению монтажа панели, повышению надёжности и долговечности сооружения в целом, улучшению экологических характеристик строительной панели, снижению стоимости материала, отсутствию ограничения в дополнительной нагрузке.

А.И. Дмитренко, Н.С. Никулина [22] разработали технологию модифицирующей обработки древесноволокнистых плит (ДВП) раствором нефтеполимерной смолы, полученной из углеводородной фракции С9. Технологический процесс модифицирования древесноволокнистых плит включает в себя ряд операций по подготовке образцов, пропитке в модифицирующем составе и термозакаливанию полученных композитов. Анализ экспериментальных результатов и расчетных значений, полученных в оптимальных условиях, выявил высокие теплоизоляционные и конструкционные показатели. Предлагаемая технология модифицирования ДВП нефтеполимерной смолой на основе фракции С9 позволяет не только утилизировать отходы и побочные продукты нефтехимического производства, снизить себестоимость выпускаемой продукции, но и получать древесно-полимерные композиты с улучшенным комплексом свойств, что даст возможность расширить область их применения.

Д.А. Солдатов, В.Г. Хозин [23] разработали теплоизоляционную панель из сельскохозяйственных отходов. Теплоизоляционные панели получают путём смешивания соломы и жидкого стекла в качестве

связующего, с последующим прессованием. На основании полученных экспериментальных данных разработаны различные варианты технологии производства теплоизоляционных плит на основе измельченной соломы и жидкого стекла в качестве связующего. Будучи огнеупорным веществом, достаточно влагостойким, относительно стабильным и, в то же время, с эффективными теплоизоляционными характеристиками, разработанные материалы могут быть рекомендованы для применения в качестве теплоизоляции зданий.

А.Е. Шкуро, В.В. Глухих [24] представили обзор о получении и свойствах древесно-полимерных композитов с термопластичными полимерными матрицами и наполнителями аграрного происхождения. Древесно-полимерные плиты могут использоваться в качестве теплоизоляционного материала. Целью обзора являлась систематизация и анализ имеющихся в литературе данных о получении и свойствах ДПК с наполнителями, образующимися в российском аграрном комплексе и не превосходящими по цене древесную муку.

Yamada Shinichiro и другие [25] предложили методом компрессионного прессования и литьем под давлением получать изделия из ДПК, в состав которых входит биоразлагаемый органический полимер (например, поливиниловый спирт), растительные (хлопковые или древесные) волокна, ингибитор гидролиза биоразлагаемых полимеров, а также неорганические наполнители, антипирены. Заявленный состав ДПК позволяет обеспечить изделиям способность к разложению микроорганизмами, теплостойкость, механическую прочность.

Steve Fotios [26] в своём проекте изучил потенциал использования сельскохозяйственных отходов в качестве материала для теплоизоляции. Материалы на их основе решают проблему утилизации сельскохозяйственных отходов, уменьшают потребность использования кондиционеров для теплоизоляции, так как обладают высокими теплоизоляционными свойствами. Аналогично в Великобритании для решения проблемы высокого потребления энергии для теплоизоляции используют материалы из овечьей шерсти, чтобы уменьшить потери тепла. Результаты предварительных оценок определили тройку наилучших материалов для использования в качестве теплоизоляции - багасса, рисовой шелухи и кокосовой койры. В дальнейшем эти материалы могут использоваться как экологически чистый продукт для теплоизоляции зданий.

Thitiwan Luamkanchanaphana, Sutharat Chotikapraphana, Songklod Jarusombatib [27] разработали и изучили физико-механические и тепловые свойства теплоизоляционных плит, изготовленных из узколистных волокон рогоза с использованием метиленидифенилдиизоцианата (MDI) в качестве связующего. Производство однослойных плоских теплоизоляционных плит размером 350x350x10 мм осуществляется с помощью горячего прессования. Были исследованы физические, механические и термические свойства плит. Результаты испытаний показали высокие физико-механические свойства теплоизоляционных плит из узколистных волокон рогоза по стандарту TIS. 876-2547. По результатам испытаний сделан вывод, что теплоизоляционные плиты отличные теплоизолирующие материалы для энергосбережения. Так же эти теплоизоляционные плиты могут быть использованы для производства мебели с целью избавления от отходов сельскохозяйственного быта.

Kangcheng Wei, Chenglong Lv [28] разработали новый теплоизоляционный материал из древесной шерсти с использованием высокочастотного горячего прессования. Целью данного исследования являлось изучение влияния высокочастотного нагрева, плотности плиты, размера частиц и температуры окружающей среды на свойства готовой плиты. Результаты показали, что оптимальные физико-механические свойства плит достигаются при содержании влаги 14 %, плотности плит 250 кг/м³ и размере частиц L-типа. Кроме того, теплоизоляционные плиты имели довольно низкую теплопроводность, в диапазоне от 0,051 до 0,053 Вт/(м·К). Плиты, подвергнутые высокочастотному прессованию, имели более высокие значения прочности внутреннего склеивания, чем плиты, подвергнутые обычному горячему прессованию. Как экологически чистый и возобновляемый материал, теплоизоляционная плита из древесной шерсти представляет интерес для строительной отрасли, так как он используется в качестве теплоизоляционного материала для стен или потолков.

Azra Korjenica, Vít Petráněk, Jiří Zachb, Jitka Hroudová [29] разработали и исследовали теплоизоляционный материал из джута и лёна с хорошими физическими и механическими свойствами для теплоизоляции зданий. Результаты испытаний показывали, что правильное сочетание натуральных материалов абсолютно сопоставимо с другими теплоизоляционными материалами и по качеству не уступает им. Материал может использоваться в различных строительных отраслях как

конструкционный, так и теплоизоляционный материал, что даёт преимущество перед другими теплоизоляционными плитами.

Günther Kain и другие [30] разработали теплоизоляционные плиты из частиц коры лиственницы (*Larix decidua* Mill) полученные путём прессования, где в качестве связующего используется не содержащая формальдегид таниновая смола. Полученные легкие плиты (плотность 250 кг/м^3) имеют низкую теплопроводность ($0,065\text{--}0,09 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$). Что касается механических характеристик, было изучено влияние плотности панелей на изменения их теплоизоляционных свойств, и было обнаружено, что определенное уплотнение ($\geq 400 \text{ кг/м}^3$) необходимо для удовлетворения требований соответствующего стандарта для использования материала в качестве теплоизоляции. Было выяснено, что количество смолы сильно не влияло на механические свойства плиты, как ожидалось, и плотность панели является наиболее важной переменной в этом случае. Исследование доказало, что не только кора дерева может существенно влиять на улучшения теплоизоляционных свойств панелей, но также и связующий элемент в виде таниновой смолы, не содержащей формальдегид. Плиты могут использоваться в качестве перегородок, перилл и т.д.

Singhadej Tangjuank, Supreya Kumfu [31] в своей работе изучили тепловые свойства теплоизоляционной плиты, получаемой из папирусного волокна с использованием натурального каучукового латекса в качестве связующего. Теплоизоляционные плиты были изготовлены путем напыления предварительно обработанного латекса из натурального каучука на волокно папируса, чтобы сформировать теплоизоляционный материал прямоугольной формы с размерами $20 \times 20 \times 1,5 \text{ см}$. Теплопроводность измерялась в соответствии со стандартом Американского общества по испытанию материалов. Результаты испытаний показали, что теплоизоляционная плита, изготовленная из папирусного волокна, показала высокие теплоизоляционные и эксплуатационные свойства. Теплопроводность плиты составила $0,029 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$, плотность 258 кг/м^3 . Результаты этого исследования показали, что папирусное волокно обладает исключительным потенциалом для использования в качестве волокнистого наполнителя.

S.A. Ibraheem и другие [32] разработали эффективные теплоизоляционные плиты, изготовленные из полиуретана (ПУ), армированного волокнами растения Кенаф. Были изготовлены биоккомпозиты, имеющие три различных весовых содержания ($40/60$, $50/50$ и $60/40$ Кенаф/ПУ вес. %). Результаты показали, что упругие свойства увеличиваются с увеличением содержания волокон Кенаф. Оптимальная производительность наблюдалась при соотношении 50% волокон Кенаф. Кроме того, минимальный процент водопоглощения, набухания по толщине и изменения объема были получены при процентном соотношении ПУ/Кенаф $50/50\%$. Предполагается обширное использование материала в местах с повышенной влажностью.

Xiao-yan Zhou, Fei Zheng, Hua-guan Li, Cheng-long Lu [33] с помощью высокочастотного горячего прессования разработали новый экологически чистый теплоизоляционный материал – безворсовую древесноволокнистую плиту (BCSF), изготовленную из волокон хлопкового стебля без химических добавок. Целью данной работы было исследование влияния плотности плиты, содержания влаги в волокне и времени прессования на теплопроводность и механические свойства BCSF. Результаты показали, что плита с плотностью $150\text{--}450 \text{ кг/м}^3$ имела значения теплопроводности в диапазоне от $0,0585$ до $0,0815 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$, что было близко к таким материалам, как перлит и вермикулит в одном и том же диапазоне плотности. Значения теплопроводности имели сильную линейную корреляцию с плотностью плиты. Внутренняя прочность склеивания (IBS) плит была хорошей при относительно низком уровне плотности, что может быть значительно улучшено при увеличении волокна и увеличении времени прессования. Такая же тенденция наблюдалась для модуля разрыва (MOR) и модуля упругости (MOE) плит. Как экологически чистый и возобновляемый материал, BCSF особенно подходит для использования в качестве потолка либо стены.

Philippe Evonab, Virginie Vandenbossche, Pierre-Yves Pontalier, Luc Rigal [34] изготовили новые теплоизоляционные ДВП методом термопрессования. Все произведенные древесноволокнистые плиты представляли собой смешанные смеси белков и лигноцеллюлозных волокон, выступающих соответственно в качестве связующего и армирующего наполнителя, которые можно рассматривать как натуральный композит. Эксперименты по формованию проводились с использованием нагреваемого гидравлического пресса. Было исследовано влияние условий формования на плотность плиты, механические свойства и теплоизоляционные свойства. Теплоизоляционные свойства улучшались с уменьшением плотности плиты, и самая низкая теплопроводность ($88,5 \text{ мВт/м}\cdot\text{К}$ при 25°C) была

получена с наименее плотной древесноволокнистой плитой. Благодаря своим многообещающим теплоизоляционным свойствам эти новые древесноволокнистые плиты могут быть установлены на стенах и потолках для теплоизоляции зданий.

Заключение

В результате анализа современного состояния и проблем, связанных с конструкционными теплоизоляционными материалами, выделены основные характеристики теплоизоляционных материалов, перечислены существующие материалы и их применение.

Различные материалы используются для большого количества разнообразных отраслей и выбор того или иного материала зависит от условий где будет применяться материал и какими функциями он должен обладать.

Повышение энергоэффективности и энергосбережения являются на сегодняшний день приоритетными направлениями энергетической политики страны.

Эффективность того или иного материала связана со следующими факторами:

- энергоемкость изготовления материала, обладающего нормативными свойствами;
- эксплуатационная стойкость материала в конкретных условиях эксплуатации; энергоемкость строительных работ (монтаж материала в конструкции);
- снижение расходов на обогрев помещения.

Литература

1. Игнатова О.А. Технология изоляционных строительных материалов и изделий. В 2 ч. Ч. 2. Тепло- и гидроизоляционные материалы: учеб. пособие для студ. учреждений высш. проф. образования – М.: Издательский центр «Академия», 2012. – 288 с.
2. Бондаренко В.М., Римшин В.И. Строительная наука направления развития // Строительные материалы. – 1998. – Т. 1. №4. – С. 2-4.
3. Барина Л.С., Куприянов Л.И., Миронов В.В. Современное состояние и перспективы развития строительного комплекса России // Строительные материалы. – 2004. – Т.3. № 9. – С. 2 - 7.
4. Основин В.Н., Шуляков Л.В., Дубяго Д.С. Справочник по строительным материалам и изделиям // 2-е изд. – Ростов н/Д: Феникс, 2006. – 443 с.
5. Разиньков Е.М., Мурзин В.С. Технология и оборудование древесных плит и композиционных материалов: учебное пособие // Воронеж: Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, 2012. – 228 с.
6. Угрюмов С.А., Осетров А.В. Экологически чистые композиционные материалы // Вестник КГТУ: рецензируемый периодический научный журнал. – Кострома: КГТУ, 2011 – №1(26). – с. 48-51.
7. Алексеева Л.В. Перспективы производства и применения вспученного перлита как наполнителя для легких бетонов // Строительные материалы. – 2006. – Т.1. – № 6. – С. 74-77.
8. Тажибаева Д.М. Исследование смешанного магнезиального вяжущего с наполнителями // Технические науки в России и за рубежом: материалы V Междунар. науч. конф. (г. Москва, январь 2016 г.). – М.: Буки-Веди, 2016. – С. 43-45.
9. Угрюмов С.А., Осетров А.В. Экологически чистые композиционные материалы конструкционного назначения на основе отходов деревообработки // Вестник КГТУ: рецензируемый периодический научный журнал. – Кострома: КГТУ, 2011 – №1(26), – с. 48-51.
10. Горлов Ю.П. Технология теплоизоляционных и акустических материалов и изделий. // М.: Высш. шк., 1989. – 383 с.
11. Самойлов В.С., Левадный В.С. Теплоизоляционная панель // Строительство каркасного дома. ООО «Аделант», 2009. – 352 с.
12. Основин В.Н., Шуляков Л.В., Дубяго Д.С. Справочник по строительным материалам и изделиям // 2-е изд. – Ростов н/Д: Феникс, 2006. – 443 с.
13. Зубехин А.П., Голованова С.П., Яценко Е.А. Основы технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: Учеб. пособие // под. ред. А. П. Зубехина. – М.: Издательство КАРТЭК, 2010. – 308 с.
14. Кайнов П.А., Сафин Р.Г., Сафин Р.Р., Валеев И.А., Хасаншин Р.Р. Технология применения полимеров в деревообработке: Метод. указания к лабораторным работам // Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2007. – 96 с.

15. Бубенков О.А., Кетов А.А., Кетов П.А. Синтез мелкодисперсного пеностеклянного материала из природного аморфного оксида кремния с наноразмерной пористостью // Нанотехнологии в строительстве. - 2010. - Т.1. № 4. - С. 14-21
16. Сафин Р.Г., Степанов В.В., Хайруллина Э.Р., Гайнуллина А.А. С овременные строительные материалы на основе древесных отходов // Вестник Казанского технологического университета. - 2014. - Т. 17. №20. - С. 122-127.
17. Салдаев В.А., Просвирников Д.Б., Мазаров И.Ю. Технология формирования пенополиуретанового теплоизоляционного материала // Сборник научных трудов по материалам XII международной научно-практической конференции «Дни науки». – Чехия, 2016. – С. 90 – 93.
18. Патент 2493136 Рос. Федерация, МПК C04B 40/00. Способ получения теплоизоляционного материала / Зиятдинова Д.Ф., Тимербаев Н.Ф., Сафин Р.Г., Сафин Р.Р., Степанов В.В., Игнатъева Г.И., Левашко Л.И., Нуруллина А.Т., Мухаметзянова А.Г., Хайруллина Э.Р.; Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»; заявл. 28.02.2012; опубл. 20.09.2013, Бюл. № 26. - 5 с.
19. Патент 2621338 Рос. Федерация, МПК C04B 40/00. Способ производства многослойных композиционных конструкционных материалов типа сэндвич / Хасаншин И.Я.; Общество с ограниченной ответственностью “Рейма индастриз”; заявл. 28.07.2015; опубл. 02.06.2017, Бюл. № 16. – 4 с.
20. Патент 2694325 Рос. Федерация, МПК C04B 11/00. Теплоизоляционный материал на основе пенополиуретана / Кочерженко А.В., Сулейманова Л.А., Кочерженко В.В.; Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова”; заявл. 25.06.2018; опубл. 11.07.2019, Бюл. № 20. – 3 с.
21. Горшкова Т.А., Шевченко С.М., Феоктистов И.П. Современные строительные материалы на основе древесных отходов // Вестник Мининского университета. - 2014. - Т. 13. №25. - С. 102-121.
22. Дмитренко А.И. Исследование свойств древесноволокнистых плит, модифицированных нефтестеплополимерной смолой // Лесотехнический журнал. - 2015. - Т. 2. №11. - С. 120-131.
23. Солдатов Д.А., Хозин В.Г. Теплоизоляционные материалы на основе соломы // Журнал Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета - 2013. -Т. 1. №25. - С. 197-201.
24. Шкуро А.Е., Глухих В.В., Кривоногов П.С. Наполнители аграрного происхождения для древесно-полимерных композитов // Журнал Вестник Казанского технологического университета. - 2014. - Т. 1. №13. - С. 160-164.
25. Заявка 1630195 ЕПВ, МПК8 C 08 K 5/00. Composite composition and molding using the same / Yamada Shinichiro, Horie Takeshi, Aoki Yuya, Fujihira Yuko, Mori Hiroyuki, Noguchi Tsutomu; Sony Corp. - N 05017789.8; Заявл. 16.08.2005; Опубл. 01.03.2006.
26. Steve Fotios, Agricultural Waste Materials as Thermal Insulation for Dwellings in Thailand: Preliminary Results / Steve Fotios // Journal of Low Energy Architecture. -2008. -Vol. 25. - Issue 1. - p. 16-19.
27. Thitiwan Luamkanchanaphana, A Study of Physical, Mechanical and Thermal Properties for Thermal Insulation from Narrow-leaved Cattail Fibers / Thitiwan Luamkanchanaphana, Sutharat Chotikaprakhana, Songklod Jarusombatib // Journal of APCBEE Procedia. - 2012. -Vol. 1. - Issue 2. -p. 46-52.
28. Kangcheng Wei, Development and performance evaluation of a new thermal insulation material from rice straw using high frequency hot-pressing / Kangcheng Wei, Chenglong Lv, Minzhi Chen, Xiaoyan Zhou, Zhenyu Dai, Da Shen // Journal of Energy and Buildings. - 2015. - Vol. 87. - Issue 4. - p. 116-122.
29. Azra Korjenica, Development and performance evaluation of natural thermal-insulation materials composed of renewable resources / Azra Korjenica, Vít Petráněkb, Jiří Zachb, Jitka Hroudováb // Journal of Energy and Buildings. - 2011. - Vol. 43. - Issue 9. - p. 116-122.
30. Günther Kain, Density related properties of bark insulation boards bonded with tannin hexamine resin / Günther Kain, Viola Güttler, Marius-Catalin Barbu, Alexander Petutschnigg, Klaus Richter, Gianluca Tondi // Journal of Wood and Wood Products. - 2014. -Vol. 72. - Issue 4. - p. 417-424.
31. Singhadej Tangjuank, Particle Boards from Papyrus Fibers as Thermal Insulation / Singhadej Tangjuank, Supreya Kumfu // Journal of Wood and Applied Sciences. - 2011. -Vol. 11. - Issue 14. - p. 2640-2645.
32. Ibraheem S.A., Development of Green Insulation Boards from Kenaf Fibres and Polyurethane /

S.A. Ibraheem, Aidy Ali, A. Khalina // Journal of Polymer-Plastics Technology and Engineering. - 2011. -Vol. 50. - Issue 6. - p. 613-621.

33. Xiao-yan Zhou, An environment-friendly thermal insulation material from cotton stalk fibers / Xiao-yan Zhou, Fei Zheng, Hua-guan Li, Cheng-long Lu // Journal of Energy and Buildings. - 2010. -Vol. 42. - Issue 7. - p. 1070-1074.

34. Philippe Evonab, New thermal insulation fiberboards from cake generated during bio refinery of sunflower whole plant in a twin-screw extruder / Philippe Evonab, Virginie Vandenbossche, Pierre-Yves Pontalier, Luc Rigal // Journal of Industrial Crops and Products. - 2014. -Vol. 52. - Issue 1. - p. 354-362.

© **Саттарова З.Г.** – канд. техн. наук, доцент кафедры «Переработки древесных материалов», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), e-mail: sattarova@list.ru; **Зиятдинова Д.Ф.** – д-р техн. наук, профессор кафедры «Переработки древесных материалов», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: ziatdinova2804@gmail.com; **Ахметова Д.А.** – канд. техн. наук, доцент кафедры «Переработки древесных материалов», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: pdm_d@list.ru; **Фахрутдинов Р.Р.** – магистрант кафедры «Переработки древесных материалов», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: ryslan22437@gmail.com; **Булгар Л.И.** – аспирант кафедры «Переработки древесных материалов», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: lidilev@yandex.ru.

UDC 674.812.2

CURRENT STATE OF TECHNOLOGIES OF PRODUCTION OF WOOD-POLYMER COMPOSITE MATERIALS

Z.G. Sattarova, D.F. Ziatdinova D.A. Akhmetova, R.R. Fakhрутdinov, L.I. Bulgar

This paper presents an analysis of relevant foreign and domestic studies on the development of heat-insulating composite materials from wood waste. A description is given of heat-insulating composite materials, their inherent properties, spheres and areas in which their application and modern methods of their manufacture are possible. A conclusion has been drawn up on the current state of the industry, its prospects and shortcomings. For analysis, the modern works of foreign and domestic leading experts in the field of composite materials are presented. For consideration, works were selected in which new methods and technologies for the production of modern composite materials are proposed.

Keywords: wood, polymer, thermal insulation, plate, panel, properties.

References

1. Ignatova O. A. [Technology of insulating building materials and products.] V 2 ch. Ch. 2. Teplo- i gidroizolyacionnye materialy: ucheb. posobie dlya stud. uchrezhdenij vyssh. prof. obrazovaniya [In 2 hours. Part 2. Heat and waterproofing materials: textbook. allowance for students. institutions of higher prof. Education] // M.: Publishing Center "Academy", 2012. - 288 p. (InRuss.).
2. Bondarenko V.M. Rimshin V.I. [Construction science of the development direction] // Stroitelnye materialy [Building materials] - 1998. - T. 1. No. 4. - P. 2-4. (InRuss.).
3. Barinova L.S. Kupriyanov L.I. Mironov V.V. [The current state and development prospects of the construction complex of Russia] // Stroitelnye materialy [Building materials] - 2004. - T.3. No. 9. - P. 2 - 7. (InRuss.).
4. Osnovin V. N., Shulyakov L.V., Dubyago D.S. [Handbook of building materials and products] // 2-e izd. – Rostov n/D: Feniks [2nd ed. - Rostov n / a: Phoenix] - 2006.- 443 p. (InRuss.).
5. Razin'kov E.M., Murzin V.S. [Technology and equipment of wood boards and composite materials: a training manual] // Voronezh: Voronezhskij gosudarstvennyj lesotekhnicheskij universitet im. G.F. Morozova [Voronezh: Voronezh State Forestry University named after Morozova] - 2012. - 228 p. (InRuss.).
6. Ugryumov S.A., Osetrov A.V. [Environmentally friendly composite materials] // Vestnik KGTU: recenziruemyj periodicheskij nauchnyj zhurnal [Bulletin of KSTU: peer-revie.wed periodical scientific journal] - Kostroma: KSTU, 2011 - No. 1 (26). -pp. 48-51. (InRuss.).
7. Alekseeva, L.B. [Prospects for the production and use of expanded perlite as a filler for lightweight concrete] // Stroitelnye materialy [Building materials] - 2006. - T.1. - No. 6. -pp. 74-77. (InRuss.).
8. Tazhibaeva, D.M. [Research of a mixed magnesium binder with fillers] // Tehnicheskie nauki v Rossii i

za rubezhom: materialy V Mezhdunar. nauch. konf. (g. Moskva, yanvar 2016 g.) [Technical sciences in Russia and abroad: materials of the V Intern. scientific conf. (Moscow, January 2016)] - M.: Buki-Vedi, 2016.- pp. 43-45. (InRuss.).

9. Ugryumov S.A., Osetrov A.V. [Environmentally friendly composite materials for structural purposes based on woodworking waste] // Vestnik KGTU: recenziruemyj periodicheskiy nauchnyy zhurnal [Bulletin of KSTU: peer-reviewed periodical scientific journal] - Kostroma: KSTU, 2011 - No. 1 (26), - pp. 48-51. (InRuss.).

10. Gorlov Yu.P. [Technology of heat-insulating and acoustic materials and products.] // M.: Higher. school, 1989. - 383 p. (InRuss.).

11. Samojlov V.S., Levadnyj V.S. [Thermal insulation panel] // Stroitelstvo karkasnogo doma [Construction of a frame house] - Adelant LLC., 2009. - 352 p. (InRuss.).

12. Osnovin V. N., SHulyakov L.V., Dubyago D.S. [Handbook of building materials and products] // 2-e izd. - Rostov n/D: Feniks [2nd ed. - 2-e izd. - Rostov n/D: Feniks] - 2006.- 443 p. (InRuss.).

13. Zubehin A. P., Golovanova S.P., Yacenko E.A. [Fundamentals of the technology of refractory non-metallic and silicate materials]: Textbook. allowance // pod. red. A. P. Zubehina. - M.: Izdatelstvo KARTEK [Publishing house KARTEK] - 2010. - 308 p. (InRuss.).

14. Kajnov P.A., Safin R.G., Safin R.R., Valeev I.A., Hasanshin R.R. [Technology of the use of polymers in woodworking]: Method. instructions for laboratory work // Kazan: Izd-vo Kazan. gos. tehnol. un-ta [Kazan: Kazan Publishing House. state technol. Univ.] - 2007. - 96 p. (InRuss.).

15. Bubenkov O.A., Ketov A.A., Ketov P.A. [Synthesis of finely granulated foam glass material from natural amorphous silicon oxide with nanoscale porosity] // Nanotehnologii v stroitelstve [Nanotechnology in construction] - 2010. - T.1. No. 4. - pp. 14-21. (InRuss.).

16. Safin R.G., Stepanov V.V., Hajrullina E.R., Gajnullina A.A. [Modern building materials based on wood waste] // Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta [Bulletin of Kazan Technological University] - 2014. - T. 17. No. 20. - pp. 122-127. (InRuss.).

17. Saldaev V.A., Prosvirnikov D.B., Mazarov I.Yu. [The technology of formation of polyurethane foam insulation material] // Sbornik nauchnyh trudov po materialam XII mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii «Dni nauki». – Chehiya [Collection of scientific papers on the materials of the XII international scientific-practical conference "Days of Science". - Czech Republic] - 2016. - pp. 90 - 93. (InRuss.).

18. Pat. 2493136 Russian Federation, IPC C04B 40/00. [A method of obtaining a heat-insulating material] / Ziatdinova D.F., Timerbaev N.F., Safin R.G., Safin R.R., Stepanov V.V., Ignatieva G.I., Levashko L.I., Nurullina A.T., Mukhametzyanova A.G., Khayrullina E.R.; Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Professional Education "Kazan National Research Technological University"; declared 02/28/2012; publ. 09/20/2013, Bull. No. 26. - 5 p. (InRuss.).

19. Pat. 2621338 Russian Federation, IPC C04B 40/00. [Method for the production of multilayer composite structural materials of the sandwich type] / Khasanshin I.Ya .; Reima Industries Limited Liability Company; declared 07/28/2015; publ. 06/02/2017, Bull. No. 16. - 4 p. (InRuss.).

20. Pat. 2694325 Russian Federation, IPC C04B 11/00. [Thermal insulation material based on polyurethane foam] / Kocherchenko AV, Suleymanova LA, Kocherchenko V.V.; Federal State Budget. (InRuss.).

21. Gorshkova T.A., Shevchenko S.M., Feoktistov I.P. [Modern building materials based on wood waste] // Vestnik Mininskogo universiteta [Bulletin of the University of Minin] - 2014. - T. 13. No. 25. - pp. 102-121. (InRuss.).

22. Dmitrenkov, A.I. [Investigation of the properties of fiberboards modified with petroleum resin] // Lesotekhnicheskij zhurnal [Forestry Journal] - 2015. - T. 2. No. 11. - pp. 120-131. (InRuss.).

23. Soldatov D.A., Hozin V.G. [Heat-insulating materials based on straw] // Zhurnal Izvestiya Kazanskogo gosudarstvennogo arhitekturno-stroitel'nogo universiteta [Proceedings of the Kazan State University of Architecture and Civil Engineering] - 2013. -T. 1. No. 25. - pp. 197-201. (InRuss.).

24. Shkuro A.E., Gluhih V.V., Krivonogov P.S. [Fillers of agricultural origin for wood-polymer composites] // Zhurnal Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta [The Bulletin of Kazan Technological University] - 2014. - T. 1. No. 13. - pp. 160-164. (InRuss.).

25. Application 1630195 EPO, IPC8 C 08 K 5/00. Composite composition and molding using the same / Yamada Shinichiro, Horie Takeshi, Aoki Yuya, Fujihira Yuko, Mori Hiroyuki, Noguchi Tsutomu; Sony Corp. - N 05017789.8; Claim 08/16/2005; Publ. 03/01/2006.

26. Steve Fotios. Agricultural Waste Materials as Thermal Insulation for Dwellings in Thailand: Preliminary Results // Journal of Low Energy Architecture. -2008. -Vol. 25. - Issue 1. - pp. 16-19.
27. Thitiwan Luamkanchanaphana. A Study of Physical, Mechanical and Thermal Properties for Thermal Insulation from Narrow-leaved Cattail Fibers // Journal of APCBEE Procedia. - 2012. -Vol. 1. - Issue 2. - pp. 46-52.
28. Kangcheng Wei., Chenglong Lv, Minzhi Chen, Xiaoyan Zhou, Zhenyu Dai, Da Shen. Development and performance evaluation of a new thermal insulation material from rice straw using high frequency hot-pressing // Journal of Energy and Buildings. - 2015. - Vol. 87. - Issue 4. - pp. 116-122.
29. Azra Korjenica, Vít Petráněk, Jiří Zachb, Jitka Hroudová. Development and performance evaluation of natural thermal-insulation materials composed of renewable resources // Journal of Energy and Buildings. - 2011. - Vol. 43. - Issue 9. - pp. 116-122.
30. Günther Kain, Viola Güttler, Marius-Catalin Barbu, Alexander Petutschnigg, Klaus Richter, Gianluca Tondi. Density related properties of bark insulation boards bonded with tannin hexamine resin // Journal of Wood and Wood Products. - 2014. -Vol. 72. - Issue 4. - pp. 417-424.
31. Singhadej Tangjuank, Supreya Kumfu. Particle Boards from Papyrus Fibers as Thermal Insulation // Journal of Wood and Applied Sciences. - 2011. -Vol. 11. - Issue 14. - pp. 2640-2645.
32. Ibraheem S.A., Aidy Ali, Khalina A. Development of Green Insulation Boards from Kenaf Fibres and Polyurethane // Journal of Polymer-Plastics Technology and Engineering - 2011. -Vol. 50. - Issue 6. - pp. 613-621.
33. Xiao-yan Zhou, Fei Zheng, Hua-guan Li, Cheng-long Lu [An environment-friendly thermal insulation material from cotton stalk fibers] // Journal of Energy and Buildings. - 2010. -Vol. 42. - Issue 7. - pp. 1070-1074.
34. Philippe Evonab, Virginie Vandenbossche, Pierre-Yves Pontalier, Luc Rigal. New thermal insulation fiberboards from cake generated during bio refinery of sunflower whole plant in a twin-screw extruder // Journal of Industrial Crops and Products. - 2014. -Vol. 52. - Issue 1. - p. 354-362.

© **Sattarova Z.G.** – PhD in Engineering sciences, associate professor of the department of Wood Materials Processing, Kazan National Research Technological University (KNRTU), e-mail: sattarova@list.ru; **Ziatdinova D.F.** – Grand PhD in Engineering sciences, professor of the Department of Wood Materials Processing, KNRTU, e-mail: ziatdinova2804@gmail.com; **Akhmetova D.A.** – PhD in Engineering sciences, Associate Professor of the Department of Wood Materials Processing, KNRTU, e-mail: pdm_d@list.ru; **Fakhrutdinov R.R.** – Undergraduate of the Department of Wood Materials Processing, KNRTU, e-mail: ryslan22437@gmail.com; **Bulgar L.I.** – Post-graduate student of the Department of Wood Materials Processing, KNRTU, e-mail: lidilev@yandex.ru.

УДК 678

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С ГИДРОЛИЗНЫМ ЛИГНИНОМ

Д.П. Ступак, А.Е. Шкуро, А.В. Артемов

В работе рассмотрены вопросы получения древесно-полимерных композитов (ДПКт) с гидролизным лигнином. Получена серия образцов ДПКт с различным содержанием гидролизного лигнина и компатибилизатора (металена). Оценены ключевые физико-механические свойства полученных композитов. Установлены зависимости между содержанием в образцах гидролизного лигнина и компатибилизатора и их физико-механическими свойствами. Данные зависимости представлены в виде полиномов второй степени. Проведена оптимизация и выбрана рациональная рецептура древесно-полимерного композита с гидролизным лигнином. По рациональной рецептуре был получен образец ДПКт, для которого так же были определены показатели физико-механических свойств. Установлено, что по значениям показателей ударной вязкости, твердости по Бринеллю, контактного модуля упругости при сжатии, водопоглощения за 24 часа и водопоглощения за 30 суток композит, полученный по предложенной рациональной рецептуре, значительно превосходит

образцы эталонных ДПКт на основе ПЭНД и древесной муки. Свойства приведенных композитов сопоставимы по показателям предела прочности при изгибе и предела прочности при растяжении.

Ключевые слова: *древесно-полимерные композиты, ДПК, гидролизный лигнин, полиэтилен, экструзия физико-механические свойства*

Введение

Лигнин – смесь природных ароматических полимеров сходного химического строения. Он входит в состав всех наземных растений. Это второй по распространенности полимер на земле после целлюлозы. Он играет важнейшую роль в круговороте углерода в природе. Лигнин возник в результате эволюции растений: при переходе от водного к наземному образу жизни. Функцией лигнина является придание стволам стеблям растений и деревьев жесткости и устойчивости [1]. Содержание в древесине хвойных пород содержится 23-38 % лигнина, в древесине лиственных пород – 14-25 %, в соломе однолетних растений (злаков) 12-20 %. Лигнин расположен в клеточных стенках и межклеточном пространстве растений и скрепляет целлюлозные волокна.

Содержание лигнина является ключевым фактором, определяющим механическую прочность стволов и стеблей растений. Лигнин так же обеспечивает герметичность клеточных стенок и определяет цвет одревеневшей ткани. Одревеневшие клеточные ткани по своей структуре напоминают железобетон, в котором функции арматуры выполняет целлюлоза, а функции бетона лигнин. С такой точки зрения древесные ткани можно рассматривать как природный композиционный материал, в котором целлюлоза отвечает за гибкость, ударную прочность и прочность при изгибе, а лигнин за жесткость и твердость [2].

Лигнин плохо растворим в воде и органических растворителях. В химической промышленности и в окружающей среде лигнин участвует в большом количестве разнообразных химических реакций. Лигнину характеризуется высокой биологической активностью. При высоких температурах и давлении, лигнин приобретает пластические свойства. Особенно ярко эти свойства проявляются во влажном состоянии.

Получение химически чистого лигнина из растительного сырья представляется весьма трудоемкой задачей. Вследствие чего лигнин не получают специальными промышленными методами; он и его химически модифицированные формы являются отходами различных химико-технологических производств. В результате химической переработки растительного сырья молекулярная масса лигнина падает в несколько раз, а химическая активность значительно увеличивается. Исходя из этого принято различать протолигнин, содержащийся внутри растений в естественной форме, и технические лигнины, полученные извлечением из растительной ткани при помощи различных физико-химических методов.

На целлюлозно-бумажных производствах образуются водорастворимые формы лигнина. Существуют две основные технологии варки целлюлозы, более распространенная сульфатная варка (щелочная) и менее употребляемая сульфитная (кислотная) варка. Лигнин, получаемый в сульфатном производстве, т. н. сульфатный лигнин в большой степени утилизируется в энергетических установках целлюлозных заводов [3]. В сульфитном производстве образуются растворы сульфитных лигнинов (лигносульфонаты), часть которых накапливается в лигнохранилищах, а часть уходит со сточными водами. Побочным продуктом деятельности гидролизных производств является порошковый или гидролизный лигнин. Этот вид лигнина труднее всего подвергнуть утилизации, и за долгие годы работы гидролизных производств накоплены огромные объемы этого типа сырья.

Сухой лигнин хорошо горючее вещество (его теплотворная способность может достигать 6500 ккал/кг), а в виде пыли может быть взрывоопасен. Температура воспламенения лигнина – 195 °С, температура самовоспламенения – 425 °С и температура тления – 185 °С. Поэтому отвалы лигносодержащих продуктов химической переработки растительного сырья представляют повышенную пожарную угрозу.

Каждый год в результате деятельности промышленных производств в мире образуется более 70 миллионов тонн технических лигнинов. По данным исследований International Lignin Institute на сегодняшний день в мире на промышленные и сельскохозяйственные цели используется менее 2 % всех образующихся лигнинов [4]. Демполимеризация лигнина с образованием фенола и бензола и их производных при сопоставимом качестве продуктов обходится значительно дороже традиционных методов получения этих веществ. Таким образом, большая часть лигнина производимого человечеством

сегодня сжигается в энергетических установках или попросту складывается в местах размещения и захоронения отходов. Полная утилизация технических лигнинов представляет собой нетривиальную инженерную задачу.

Обычно утилизацией лигносодержащих веществ занимаются предприятия-производители: гидролизный и сульфатный лигнин, а так же лигносульфонаты постоянно в качестве товаров присутствуют на международном рынке. Однако до сих пор не существует ни российских, ни международных стандартов на технические лигнины. Трудность промышленной переработки лигнина обусловлена сложностью его химической структуры, а также нестойкостью лигнина к химическим и физическим (термическим) воздействиям. От специфики данных воздействий очень сильно зависят свойства конечного продукта. Более того эти свойства могут меняться в очень широких пределах, вследствие чего стандартизация товарных технических лигнинов всегда сопряжена с рядом трудностей.

Одним из наиболее перспективных методов утилизации неиспользуемого лигнина и лигносодержащих соединений является их использование в качестве сырья для производства полимерных композиционных материалов, и в частности сочетание с термопластичными синтетическими полимерами [5-10]. В данной работе рассматриваются вопросы получения образцов древесно-полимерных композиционных материалов с термопластичной полимерной матрицей и гидролизным лигнином. В задачи исследования входит оценка влияния содержания лигнина в составе композита на основные физико-механические свойства материала.

Методы и материалы

В качестве полимерной матрицы для получения ДПКт в работе использовали полиэтилен низкого давления марки 273-83. В качестве наполнителя в настоящей работе использовали гидролизный лигнин, предоставленный ОАО «Тавдинский гидролизный завод» (г. Тавда). Гидролизный лигнин был предварительно измельчен с помощью лабораторной мельницы A1 IKA Basic при скорости вращения ножа 3000 об/минуту. Фракционный состав измельченного гидролизного лигнина представлен в таблице 1. В качестве компатибилизатора применялся метален f-1018. В качестве смазывающих агентов использовались стеариновая кислота техническая марки Т-32 (ГОСТ 6484-96) и окисленный полиэтилен (ОРЕ).

Таблица 1 – Фракционный состав измельченного лигнина

№	Диаметр ячейки, мм	Остаток на сите, г
1	0,250	38,2
2	0,280	59,4
3	0,125	2,4

Для исследования свойств ДПКт полученных на основе ПЭНД и гидролизного лигнина и оценки влияния одновременно изменяемых технологических факторов был проведен двухфакторный эксперимент по методу Бокса-Уилсона [6]. Область изменения входных факторов представлена в таблице 2. Матрица эксперимента с кодированными значениями факторов по плану Бокса-Уилсона представлена в таблице 3.

Таблица 2 – Области изменения входных факторов

Название параметра	Условное обозначение	Значение параметра	
		min (-l)	max(+l)
Массовая доля гидролизного лигнина, %	Z_1	20	40
Содержание компатибилизатора, %	Z_2	0	2,0

Смешение компонентов ДПКт производилось на лабораторном одношнековом экструдере с тремя зонами нагрева. Температуры в I, II и III зоне составляли соответственно 180, 190 и 200 °С. Полученные после экструзии в виде стренгов композиции охлаждались до комнатной температуры, после чего гранулировались. Затем методом горячего компрессионного прессования при температуре 180 °С и давлении 10 МПа изготавливались плиты толщиной 4-5 мм. Из отпрессованных плит вырезались стандартные образцы для проведения испытаний физико-механических свойств.

Таблица 3 – Матрица эксперимента с кодированными и натуральными значениями факторов

№	Кодированные значения факторов		Натуральные значения факторов	
	X ₁	X ₂	Z ₁ , %	Z ₂ , %
1	1	1	35	1,5
2	1	-1	35	1,5
3	-1	1	25	0,5
4	-1	-1	25	0,5
5	0	1,47	30	2
6	0	-1,47	30	0
7	1,47	0	40	1
8	-1,47	0	20	1
9	0	0	30	1

За выходные параметры в эксперименте были приняты следующие свойства образцов ДПКт:

- у₁(δ_и) – предел прочности при изгибе, МПа;
- у₂(Н_В) – твёрдость по Бринеллю, МПа;
- у₃(Е) – контактный модуль упругости, МПа;
- у₄(У) – число упругости, %;
- у₅(δ_р) – предел прочности при растяжении, МПа;
- у₆(а) – ударная вязкость, кДж/м²;
- у₇(а_н) – ударная вязкость с надрезом, кДж/м²;
- у₈(ВП₂₄) – водопоглощение за 24 часа, % масс.;
- у₉(ВП₃₀) – водопоглощение за 30 суток, % масс.

Результаты

Средние арифметические значения физико-механических свойств образцов полученных древесно-полимерных композитов представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Свойства образцов ДПКт с гидролизным лигнином

Показатель	Номер опыта в плане								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Прочность при изгибе, МПа	30,0	28,8	40,0	37,9	39,0	33,6	29,3	40,0	37,7
Твёрдость по Бринеллю, МПа	49,5	54,5	57,0	58,5	20,9	63,8	53,2	52,0	71,8
Контактный модуль упругости, МПа	600	672	707	728	703	803	653	636	912
Предел прочности при растяжении, МПа	11,1	11,9	17,0	15,8	14,5	13,0	11,5	17,5	14,3
Число упругости, %	59,0	61,3	64,2	68,4	32,4	69,6	63,1	71,0	71,9
Ударная вязкость, кДж/м ²	5,5	5,9	9,3	7,3	7,8	6,9	4,8	8,5	8,4
Ударная вязкость с надрезом, кДж/м ²	5,4	6,5	7,4	6,7	7,0	8,2	5,7	8,3	7,1
Водопоглощение за 24 часа, % масс.	0,4	0,4	0,1	0,5	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3
Водопоглощение за 30 суток, % масс.	1,6	2,8	0,7	0,9	0,9	0,8	1,5	1,8	1,5

Наибольшей прочностью при изгибе обладают композиты, представленные в плане под номерами 3 и 8. Максимальной твердостью по Бринеллю имеет композит номер 6. Наибольшим контактным модулем упругости и числом упругости обладает композит 9. Максимальные значения предела прочности при растяжении и ударной вязкости с надрезом демонстрирует композит 8. Наибольшее значение ударной вязкости 9,3 кДж/м² и минимальное водопоглощение за 24 часа и 30 суток имеет композит под номером 3.

Для получения экспериментально-статистических моделей свойств ДПКт средствами программы Microsoft Excel был проведен регрессионный анализ полученных результатов эксперимента с вероятностной оценкой адекватности полученных моделей.

Экспериментально-статистические модели объектов представлялись в виде полинома второй степени с линейными эффектами факторов:

$$y = b_0 + b_1 \cdot Z_1 + b_2 \cdot Z_2 + b_3 \cdot Z_1 \cdot Z_1 + b_3 \cdot Z_2 \cdot Z_2 + b_4 \cdot Z_1 \cdot Z_2,$$

где b_0, b_1, b_2, b_3, b_4 – коэффициенты уравнения для входных факторов;

Z_1, Z_2 – кодированные значения входных факторов.

По результатам регрессионного анализа были получены следующие уравнения регрессии, описывающие экспериментальные данные с вероятностью P :

$$y_1(\delta_u) = 8,6 + 2,5 \cdot Z_1 + 5,99 \cdot Z_2 - 0,05 \cdot Z_1^2 + 3,5 \cdot Z_2^2 - 0,44 \cdot Z_1 \cdot Z_2, (P=0,937)$$

$$y_2(H_B) = -80,1 + 6,8 \cdot Z_1 + 81,7 \cdot Z_2 - 0,09 \cdot Z_1^2 - 34,17 \cdot Z_2^2 - 0,87 \cdot Z_1 \cdot Z_2, (P=0,970)$$

$$y_3(E) = -2542,5 + 196 \cdot Z_1 + 1137,3 \cdot Z_2 - 2,9 \cdot Z_1^2 - 143,1 \cdot Z_2^2 - 28,7 \cdot Z_1 \cdot Z_2, (P=0,877)$$

$$y_4(Y) = 59,2 - 1,33 \cdot Z_1 + 62,7 \cdot Z_2 + 0,036 \cdot Z_1^2 - 28,9 \cdot Z_2^2 - 0,48 \cdot Z_1 \cdot Z_2, (P=0,987)$$

$$y_5(\delta_p) = 25,4 - 0,2 \cdot Z_1 - 3,7 \cdot Z_2 - 0,003 \cdot Z_1^2 + 1,6 \cdot Z_2^2 - 0,005 \cdot Z_1 \cdot Z_2, (P=0,957)$$

$$y_7(a_u) = -3,9 + 0,9 \cdot Z_1 + 8 \cdot Z_2 - 0,02 \cdot Z_1^2 - 0,13 \cdot Z_1 \cdot Z_2, (P=0,823)$$

$$y_7(a_u) = -5,3 + 0,7 \cdot Z_1 + 10,2 \cdot Z_2 - 0,0099 \cdot Z_1^2 - 1,2 \cdot Z_2^2 - 0,24 \cdot Z_1 \cdot Z_2, (P=0,814)$$

$$y_8(BP_{24}) = 0,72 - 0,012 \cdot Z_1 - 0,87 \cdot Z_2 + 0,026 \cdot Z_1 \cdot Z_2, (P=0,853)$$

$$y_9(BP_{30}) = 7 - 0,52 \cdot Z_1 + 2,35 \cdot Z_2 + 0,0095 \cdot Z_1^2 - 0,73 \cdot Z_2^2 - 0,015 \cdot Z_1 \cdot Z_2, (P=0,812)$$

Результаты графического анализа полученных уравнений регрессии для физико-механических свойств образцов ДПКт с гидролизным лигнином представлены на рисунках 1–3.

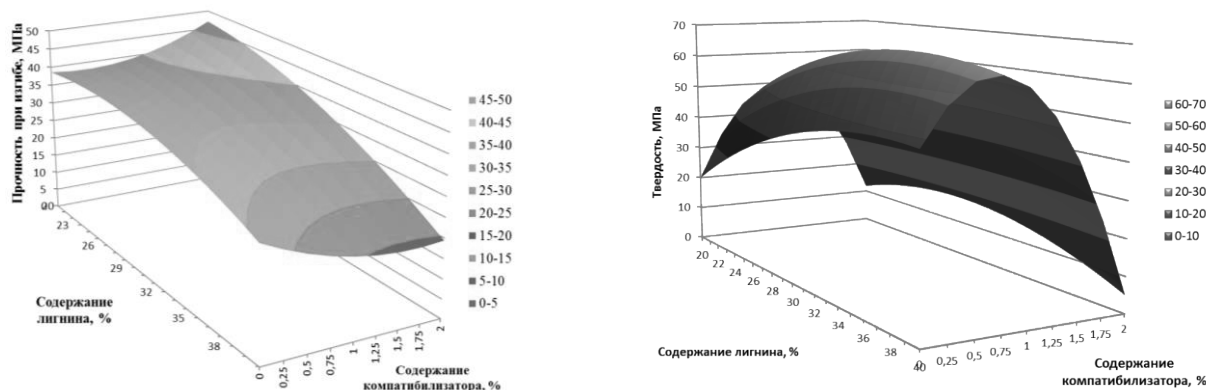


Рис. 1. Графики зависимостей предела прочности при изгибе и твердости композита от содержаний гидролизного лигнина и компатибилизатора

Полученные данные свидетельствуют о том, что увеличение содержания гидролизного лигнина в составе композита приводит к падению показателя предела прочности при изгибе. При низких содержаниях наполнителя в составе композита введение компатибилизатора в полимерную матрицу положительно влияет на прочность при изгибе. При увеличении содержания наполнителя до 28 % мас. и выше изменение содержания компатибилизатора в составе ДПКт практически не оказывает влияния на прочность при изгибе. Зависимость между содержанием компатибилизатора в композите и его твердостью носит экстремальный характер: максимальные значения твердости наблюдаются при содержании компатибилизатора от 0,9 до 1,2 мас. %. Зависимость показателя твердость от содержания наполнителя так же носит экстремальный характер: максимальное значение твердости наблюдается при содержании наполнителя примерно от 27 до 31 %. Максимальное значение твердости – 70 МПа наблюдается у композита содержащего 30 % гидролизного лигнина и 1 % компатибилизатора.

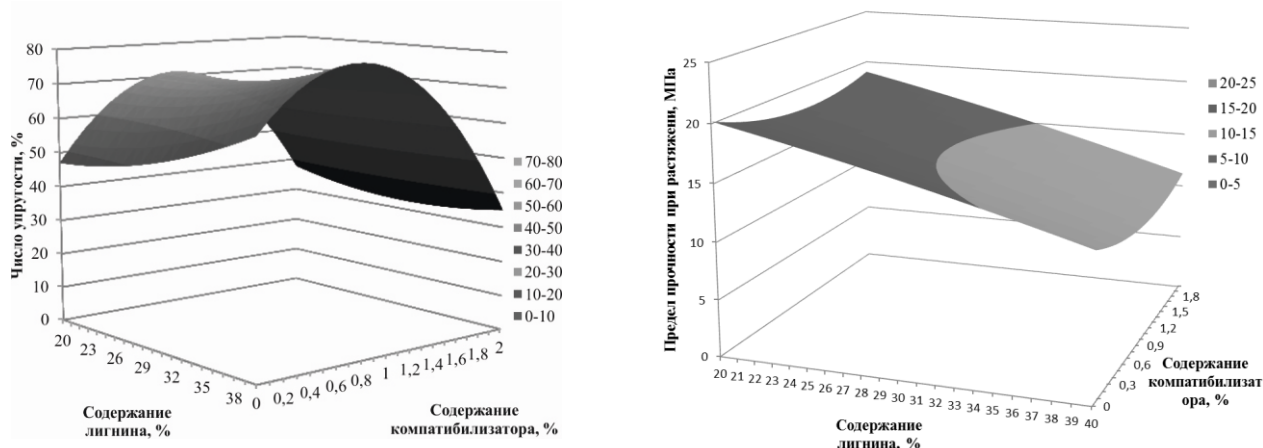


Рис. 2. Графики зависимостей числа упругости и предела прочности при растяжении от содержаний гидролизного лигнина и компатибилизатора

Зависимость между содержанием компатибилизатора в композите и его числом упругости носит экстремальный характер: максимальные значения числа упругости наблюдаются при содержании компатибилизатора от 0,8 до 1,2 мас. %. При низких содержаниях компатибилизатора, увеличение содержания наполнителя в составе композита приводит к незначительному росту числа упругости, при увеличении содержания компатибилизатора в матрице композита, изменение содержания лигнина на показатель числа упругости практически не оказывает влияния. Максимальное значение числа упругости – 73 % наблюдается у композита содержащего 40 % гидролизного лигнина и 1 % компатибилизатора. С увеличением содержания лигнина предел прочности при растяжении падает. Содержание компатибилизатора практически не влияет на предел прочности при растяжении. Максимальное значение предела прочности при растяжении – 20 МПа, наблюдается у композита содержащего – 20 % наполнителя и не содержащего компатибилизатора.

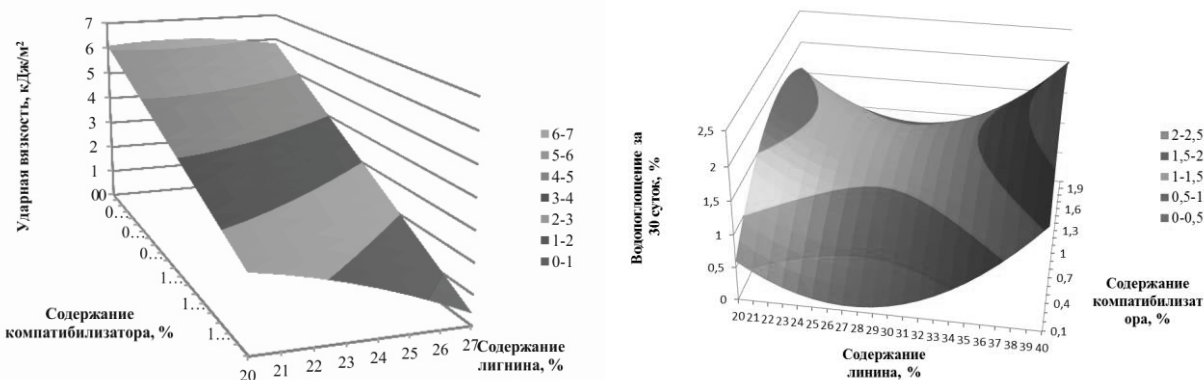


Рис. 3. Графики зависимостей ударной вязкости и водопоглощения за 30 суток от содержаний гидролизного лигнина и компатибилизатора

При увеличении содержания гидролизного лигнина ударная вязкость композита падает. При минимальном содержании компатибилизатора и при увеличении содержания гидролизного лигнина ударная вязкость увеличивается. Максимальное значение ударной вязкости - 6,1 кДж/м² наблюдалось у композита содержащего 22 % гидролизного лигнина и не содержащего компатибилизатора.

Увеличение содержания наполнителя в составе композита приводит к росту показателя водопоглощения за 30 суток. Использование компатибилизатора не приводит к росту водостойкости композитов. Что возможно обусловлено его более высокой гидрофильностью по сравнению с ПЭНД. Минимальное значение водопоглощения за 30 суток имеет композит, содержащий 27 % гидролизного лигнина и не содержащий компатибилизатора. Только 3 композита содержащие лигнин (представленные в плане под номерами 1, 2 и 9) демонстрируют водопоглощение за 30 суток большее,

чем у эталона на основе ПЭНД и древесной муки марки 180. Исходя из этого, можно сделать вывод о том, что гидролизный лигнин в целом повышает водостойкость ДПКт.

По полученным уравнениям регрессии с помощью метода нелинейной оптимизации для ДПКт на основе ПЭНД и гидролизного лигнина, была подобрана наиболее рациональная рецептура при максимальном значении целевой функции (прочность при изгибе, $y_1 \rightarrow \max$) и следующих ограничениях:

- твердость по Бринеллю не менее 40 МПа;
- водопоглощение за 30 суток не более 2 %;
- содержание гидролизного лигнина не менее 30 %;
- ударная вязкость не менее 4 кДж/м²;
- прочность при изгибе не менее 30 МПа;

В результате был предложен для экспериментальной проверки следующий рациональный состав ДПКт:

- содержание гидролизного лигнина – 30 %;
- содержание компатибилизатора – 0,5 %;
- содержание ПЭНД – 68,0 %;
- содержание стеариновой кислоты – 0,75 %;
- содержание окисленного полиэтилена – 0,75 %.

Результаты экспериментальной проверки оптимальной рецептуры ДПКт приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Физико-механические показатели образцов полученных по оптимальной рецептуре

Показатель физико-механических свойств	Расчетное значение	Фактический результат	Расхождение фактического результата от расчётного, %
Прочность при изгибе, МПа	35,9	35,4	1,4
Водопоглощение за 30 суток, %	1,5	1,4	6,7
Ударная вязкость, кДж/м ²	4,0	4,5	12,5
Твердость по Бринеллю, МПа	62,1	62,5	0,64

Достигнутые показатели физико-механических свойств образцов ДПКт полученных по оптимальной рецептуре в целом совпадают (а в случае ударной вязкости значительно превосходят) с прогнозируемыми. Максимальное отклонение величины фактического результата от расчетного значения составило 12,5 %. Целевая функция оптимизации – прочность при изгибе отклоняется от расчетного значения на 1,4 % в большую сторону. Таким образом, подтверждается высокая точность описания экспериментально-статистическими моделями, полученных в результате исследования данных.

Заключение

В результате работы была получена серия образцов древесно-полимерных композитов с различным содержанием в них гидролизного лигнина. Были определены их основные физико-механические свойства и представлены зависимости этих свойств от содержания в образцах гидролизного лигнина и компатибилизатора (металена). Высокая точность полученных экспериментально статистических моделей подтверждена сравнением прогнозируемых результатов измерения показателей свойств композита, полученного по оптимальной рецептуре, с результатами фактическими.

Установлено, что по значениям показателей ударной вязкости, твердости по Бринеллю, контактного модуля упругости при сжатии, водопоглощения за 24 часа и водопоглощения за 30 суток композит, полученный по предложенной рациональной рецептуре, значительно превосходит образцы эталонных ДПКт на основе ПЭНД и древесной муки. Свойства приведенных композитов сопоставимы по показателям предела прочности при изгибе и предела прочности при растяжении.

Низкое водопоглощение и высокая ударная вязкость композитов полученных по разработанной рецептуре является важнейшим конкурентным преимуществом данного материала. Для опытно-промышленной апробации может быть рекомендован композит следующего состава: гидролизный лигнин – 30 %, ПЭНД – 68,0 %, компатибилизатор – 0,5 %, стеариновая кислота – 0,75 %, окисленный полиэтилен – 0,75 %.

Литература

1. Никитин В.М. Химия древесины и целлюлозы: учебное пособие / В.М. Никитин, А.В. Оболенская, В.П. Щеголев. Лесная промышленность. - 1978. 368 с.
2. Сарканен К.В. Лигнины: Структура, свойства и реакции / К.В. Сарканен, К.Х. Людвиг, Г.В. Хергер; Под ред. К.В. Сарканена, К.Х. Людвиг; пер. с англ. В. Оболенской. М.: Лесная промышленность. -1975. 629 с.
3. About Lignin // The International Lignin Institute. URL: <http://www.ili-lignin.com/aboutlignin.php> (дата обращения 21.11.18).
4. Faruk O. Lignin in polymer composites / Faruk O., Sain. M. Waltham: Elsevier. - 2016. P. 252.
5. Шкуро А.Е. Наполнители агарного происхождения для древесно-полимерных композитов (обзор) / А.Е. Шкуро, В.В. Глухих, П.С. Кривоногов, О.В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т.17, №21. С. 160-163.
6. Shaorong L. The effect of hyperbranched polymer lubricant as a compatibilizer on the structure and properties of lignin/polypropylene composites/ L. Shaorong, Y. Jinhong, G. Dong // Wood Material Science and Engineering. - 2013. №8. V.3. – Pp. 159-165.
7. Maldhure A.V. Mechanical properties of polypropylene blended with esterified and alkylated lignin / A.V. Maldhure, J.D. Ekhe, E. Deenadayalan // Journal of Applied Polymer Science. - 2012. №125. V.3. Pp. 1701-1702.
8. Peng, Y. Characterization of surface chemistry and crystallization behavior of polypropylene composites reinforced with wood flour, cellulose, and lignin during accelerated weathering / Y. Peng, R. Liu, J. Cao, Applied Surface Science. -2015. №332. Pp. 253-255.
9. Hu, L. Unmodified and esterified kraft lignin-filled polyethylene composites: compatibilization by free-radical grafting / L. Hu, T. Stevanovic, D. Rodrigue // Journal of Applied Polymer Science. – 2015. №132. V.7. Pp. 1701-1712.
10. Casenve S. Mechanical behaviour of highly filled lignin/polyethylene composites made by catalytic grafting / S. Casenve, A. Ait-Wi, B. Riedl // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 1996. №74, Pp. 308-312.

© **Ступак Д.П.** – студент кафедры «Технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров», ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет» (ФГБОУ ВО «УГЛТУ»), e-mail: stupakstupak@mail.ru; **Шкуро А.Е.** – канд. техн. наук, доцент кафедры «Технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров», ФГБОУ ВО «УГЛТУ», e-mail: zj@weburg.me; **Артемов А.В.** – канд. техн. наук, доцент кафедры «Технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров», ФГБОУ ВО «УГЛТУ», e-mail: tom-art@ya.ru.

UDC 678

PRODUCTION AND STUDY OF PROPERTIES OF WOOD-POLYMER COMPOSITES WITH HYDROLYSIS LIGNIN

D.P. Stupak, A.E. Shkuro, A.V. Artemov

The paper considers the issues of obtaining wood-polymer composites (WPC) with hydrolytic lignin. A series of WPC samples was obtained with different contents of hydrolytic lignin and compatibilizer (methene). The key physical and mechanical properties of the obtained composites are evaluated. Dependencies between the content in the samples of hydrolytic lignin and compatibilizer and their physico-mechanical properties are established. These dependences are presented in the form of polynomials of the second degree. Optimization was carried out and a rational formulation of a wood-polymer composite with hydrolytic lignin was selected. According to a rational recipe, a WPC sample was obtained, for which indicators of physical and mechanical properties were also determined. It has been found that in terms of impact strength, Brinell hardness, contact modulus of elasticity under compression, water absorption in 24 hours and water absorption in 30 days, the composite obtained according to the proposed rational formulation significantly exceeds the samples of reference WPC based on HDPE and wood flour. The properties of these composites are comparable in terms of ultimate tensile strength and flexural strength.

Keywords: wood-polymer composites, WPC, hydrolysis lignin, polyethylene, extrusion, physical and mechanical properties.

References

1. Nikitin V.M., Obolenskaya A.V., Shchegolev V.P. [Chemistry of wood and cellulose: a textbook] // Lesnaya promyshlennost' [Forest industry]. - 1978. 368 p. (InRuss.).
2. Sarkanen K.V., Ludwig K.H., Hergert G.V. [Lignins: Structure, properties and reactions] // Lesnaya promyshlennost' [Forest industry]. - 1975. 629 p. (InRuss.).
3. About Lignin // The International Lignin Institute. URL: <http://www.ili-lignin.com/aboutlignin.php> (data obrashcheniya [date of the application] 21.11.18).
4. Faruk O., Sain. M. [Lignin in polymer composites] // Elsevier. - 2016. 252 p.
5. Shkuro A.E. [Fillers of agricultural origin for wood-polymer composites (review)] // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta [Bulletin of the Kazan technological University]. 2014. Vol. 17, no. 21. pp. 160-163. (InRuss.).
6. Shaorong L., Jinhong Y., Dong G. The effect of hyperbranched polymer lubricant as a compatibilizer on the structure and properties of lignin/polypropylene composites // Wood Material Science and Engineering. - 2013. №8. V.3. – pp.159-165.
7. Maldhure A.V., Ekhe J.D., Deenadayalan E. Mechanical properties of polypropylene blended with esterified and alkylated lignin // Journal of Applied Polymer Science. - 2012. №125. V.3. pp. 1701-1702.
8. Peng, Y. Characterization of surface chemistry and crystallization behavior of polypropylene composites reinforced with wood flour, cellulose, and lignin during accelerated weathering/ Y. Peng, R. Liu, J. Cao, Applied Surface Science. -2015. №332. P. 253-255.
9. Hu, L. Unmodified and esterified kraft lignin-filled polyethylene composites: compatibilization by free-radical grafting/ L. Hu, T. Stevanovic, D. Rodrigue // Journal of Applied Polymer Science. – 2015. №132. V.7. P. 1701-1712.
10. Casenve S., Ait-Wi A., Riedl B. Mechanical behaviour of highly filled lignin/polyethylene composites made by catalytic grafting // The Canadian Journal of Chemical Engineering. - 1996 №74, pp. 308-312.

© **Stupak D.P.** – Student of the department of Pulp and Paper Technologies and Polymer Processing, Ural State Forestry Engineering University (USFEU), e-mail: stupakstupak@mail.ru; **Shkuro A.E.** – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Pulp and Paper Technologies and Polymer Processing, USFEU, e-mail: zj@weburg.me; **Artemov A.V.** – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor at the Department of Technologies for Pulp and Paper Production and Polymer Processing, USFEU, e-mail: tom-art@ya.ru.

УДК 661.183.2

ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ИЗ СТЕБЛЕЙ БАМБУКА

А.А. Спицын, Чу Конг Нгыи, Д.А. Пономарев, О.Ю. Деркачева

*Выполнено сравнительное исследование получения активированного угля из стеблей бамбука (*Bambos bambusa*) и древесины березы (*Betula pendula*). Для активированного угля определялась адсорбционная способность по метиленовому голубому, иоду и бензолу. На основе данных термического анализа установлено сходство процессов термодеструкции двух типов растительных материалов, которое объяснено близостью их химического состава — содержания лигнина и целлюлозы. Методом ИК-спектроскопии обнаружено, что при активации водяным паром исследуемых растительных материалов происходит исчезновение связей Ar-O-Ar и Ar-H, которое сопровождается образованием полиароматических структур.*

Ключевые слова: бамбук, береза, пиролиз, парогазовая активация, термический анализ, ИК-Фурье спектроскопия.

Введение

Активированный уголь находит самое широкое применение для очистки жидкостей и газов в промышленности, медицине и в быту. Традиционно активированный уголь получают пиролизом и последующей активацией различных органических материалов обычно растительного происхождения: древесины различных пород, скорлупы кокосового ореха, фруктовых косточек [1]. Отличаясь морфологической структурой растительной ткани, эти предшественники образуют при обработке активированный уголь, значительно различающийся по своим сорбционным свойствам. Особое место, как предшественнику для получения активированного угля, принадлежит бамбуку — травянистому растению, широко распространенному в Юго-Восточной Азии. Вьетнам имеет около 13 млн. га насаждений бамбука, из которых 10 млн. га является естественным лесом и 3 млн. га — это искусственные лесонасаждения. Так как бамбук является недорогим и широко распространенным исходным материалом, то понятен интерес, проявляемый к его химической переработке сравнительно несложными методами пиролиза и активации.

Методом пиролиза бамбук можно сначала превратить в уголь, а затем в активированный уголь [2-4]. Показано, что уже в стадии карбонизации происходит образование пористой структуры угля; дальнейшая активация приводит к увеличению объема пор и их поверхности. Карбонизация протекает в диапазоне температур 800–1000 °С. Полученный после карбонизации углеродный остаток далее используют для последующей активации.

Очень подробная схема, показывающая химические превращения, протекающие при пиролизе бамбука представлена в [5]. Авторы указывают, что в интервале температур 200–400 °С происходит конденсация алифатических цепей холоцеллюлозы, при этом образуются циклические структуры. Ароматические кольца лигнина не изменяются. При повышении температуры до 600 °С протекает конденсация разветвленных структур и «полимеризация» бензольных колец за счет удаления простых эфирных связей. Схожие процессы протекают и при пиролизе древесины березы [6].

Обширные исследования по химической активации угля-сырца в присутствии КОН было выполнено в работе [3]. Влияние соотношения КОН - бамбук и характеристики полученного угля-сырца исследовались определением элементного анализа методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, дифракции рентгеновского излучения, сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и ИК-спектроскопии. Показано, что карбонизация и последующая активация позволяет получать продукт, для которого сорбция водорода и способность к его хранению в энергозапасующих устройствах значительно выше, чем для выпускаемых промышленностью образцов активированного угля.

Все вышесказанное позволяет считать бамбук ценным возобновляемым сырьем, переработка которого в активированный уголь методом физической активации водяным паром имеет значительное научное и практическое значение.

Материалы и методы

Стебли плантационного бамбука (*Bambos bambusa*) в возрасте 5 лет были заготовлены во Вьетнаме в провинции Бакнини. Для сравнения использовались образцы березы повислой (*Betula pendula*) в возрасте 25 лет, которая была заготовлена в парке СПбГЛТУ.

Влажность и зольность исходного материала, определяли по методикам [7]. Влажность воздушно-сухого бамбука составляла 14,5 %, зольность в расчете на абсолютно сухое вещество — 1,3 %. Влажность воздушно-сухого березы составляла 7,8 %, зольность в расчете на абсолютно сухое вещество — 0,6 %.

Для получения угля-сырца куски бамбука подвергали медленному пиролизу на стенде периодического действия с реактором из нержавеющей стали, снабженным внешним электрическим нагревателем, схема которого представлена в работе [8]. Скорость нагрева до температуры 800 °С в среднем составляла 2 °С/мин. Затем содержимое реторты охлаждали в атмосфере газов пиролиза. Сконденсированные жидкие продукты пиролиза взвешивали. Схема стенда показана на рисунке 1.

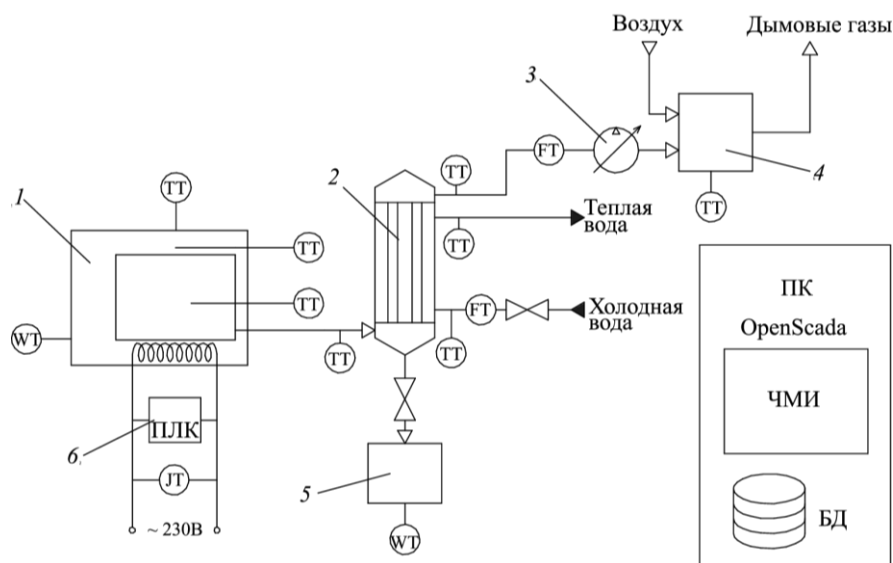


Рис. 1. Схема станционной установки для проведения пиролиза: 1 – реактор; 2 – программируемый термоконтроллер; 3 – конденсатор-холодильник; 4 – приемная емкость; 5 – насос; 6 – топочная камера; ТТ – измеритель температуры; ЖТ – измеритель мощности; ВТ – датчик веса; ФТ – измеритель расхода потока

Для последующей активации образец угля-сырца распиливали на пластинки толщиной 1–2 мм перпендикулярно волокнам. Активацию проводили на установке, описанной в работе [9]. Пластинку угля-сырца массой 0,3 г помещали в съемный трубчатый реактор с сетчатой перегородкой, вращающийся со скоростью 1 оборот/мин. В реактор подавали водяной пар. Положительность активации при температуре 970 °С в опытах составляла от 5 до 25 мин. По окончании эксперимента подачу пара прекращали. После полного охлаждения реактора активированный уголь взвешивали и определяли потерю массы при активации (степень обгара).

Термический анализ образцов бамбука и березы был выполнен в аналитической лаборатории Института высокомолекулярных соединений РАН. Для анализа использовали дериватограф МОМ (Венгрия) D-1500. Нагрев производился при постоянной скорости 10 °С/мин в атмосфере самогенерирующихся газов. Навеска образца составляла 50 мг.

ИК-спектры пропускания записывались на инфракрасном Фурье-спектрометре IR-Affinity-1 в ИК-диапазоне 400–4000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ и накоплением сигнала 64. После дробления и сушки (в течение 2 ч при температуре 105 °С) навеску угля массой 1–2 мг тщательно растирали в ступке с KBr массой 200–300 мг. Из полученной смеси ручным прессом изготавливалась равномерно прозрачная таблетка диаметром 13 мм. В качестве стандарта использовали спрессованную таблетку KBr без исследуемого образца. Для расчета интенсивностей полос спектры пропускания пересчитывались в спектры поглощения.

Определение адсорбционной активности образцов активированного угля по иоду было проведено в соответствии с ГОСТ 6217-74. Определение адсорбционной активности активированного угля по индикатору метиленовому голубому проведено в соответствии с ГОСТ 4453-74.

Адсорбцию паров бензола определяли эксикаторным методом. Навеска угля, взвешенная с точностью до 0,001 г помещалась в бюкс. Бюкс с открытой крышкой помещался в эксикатор, заполненный бензолом на одну четверть объема. Взвешивание бюксов проводят через 5 дней до тех пор, пока не изменится масса угля, вызванное сорбцией бензола не будет равно нулю. Равновесную величину сорбции паров рассчитывают как отношение увеличения веса к исходной навеске.

Результаты и их обсуждение

Выход угля из бамбука в ходе пиролиза составил 35,6 % от абсолютно сухого сырья (а.с.с.), выход жидких и газообразных продуктов 31,1 и 33,3 % соответственно. Для березы эти величины составили 26,1 % 51,2 и 22,7%. Ранее пиролизом до 700 °С со скоростью 10 °С/мин бамбука вида *Phyllostachys edulis* был получен выход угля 24 %, а выход жидких продуктов – 34 % [10, 11].

В результате пиролиза получены углеродные материалы, сохраняющие природную пористость, присущую бамбуку и древесине березы.

Для изучения химических превращений, происходящих с бамбуком при карбонизации, был выполнен термогравиметрический анализ. Для сравнения было проведено аналогичное исследование с древесиной березы. На рисунках 2 и 3 представлены результаты термического анализа для образцов бамбука и древесины березы, соответственно.

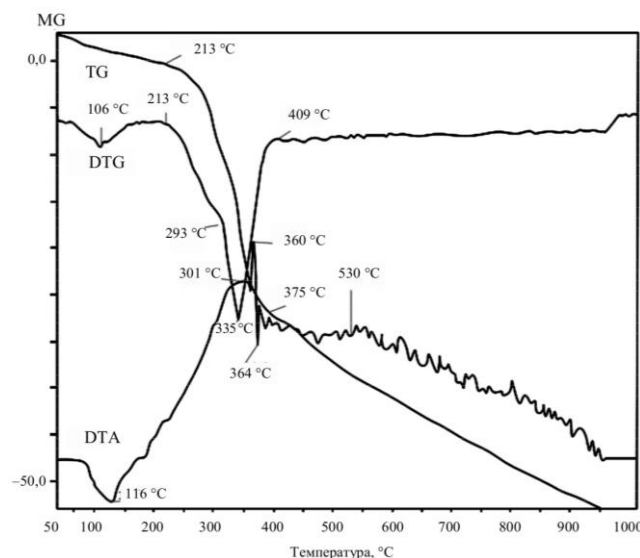


Рис. 2. Термограмма пиролиза бамбука

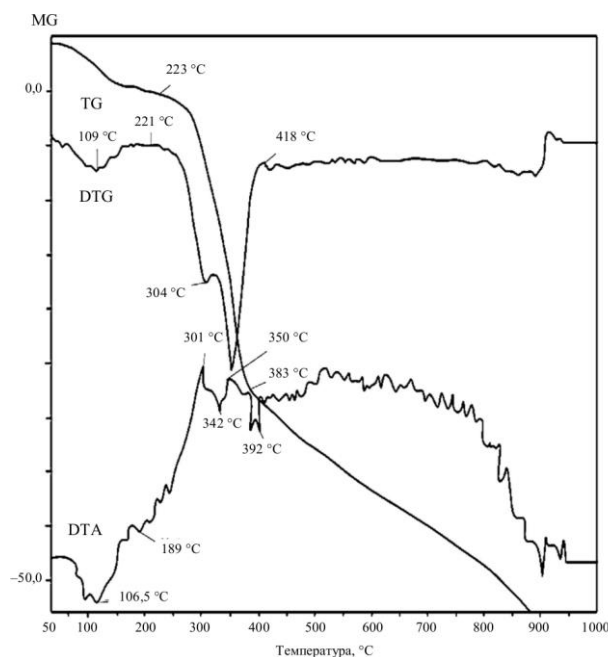


Рис. 3. Термограмма пиролиза древесины березы

Отличие карбонизации бамбука от березы состоит в наличии четко выраженного эндотермического процесса при 360 °C, который достигает минимума при 360 °C. В случае березы наблюдается несколько менее четко выраженных экзотермических пиков в интервале 300–350 °C. Учитывая практически одинаковый химический состав бамбука и березы [12], такое различие в поведении двух лигноцеллюлозных материалов можно объяснить различиями их морфологической структуры. Видимо, в более рыхлой матрице растительной ткани бамбука процессы выделения газообразных продуктов, продуктов пиролиза таких, как CO₂, CO и других, протекает в более узком интервале температур, чем это происходит в древесине березы.

Ранее метод термического анализа был применен для изучения термодеструкции бамбука породы *Moso bamboo* в работе [10]. В зависимости от скорости пиролиза, которая изменялась в интервале 5–30 °С/мин, максимальная потеря массы достигалась при 310–375 °С. Авторы отмечают, что полученные ими результаты термического анализа для бамбука сходны с аналогичными данными для других видов растительного сырья, имеющимися в литературе.

Из литературных источников известно [13], что термодеструкция целлюлозы протекает в интервале температур 280–370 °С, а термодеструкция лигнина – в интервале 200–540 °С. Мы определили потери массы древесины березы и бамбука в этих температурных интервалах (табл. 1).

Таблица 1 – Потеря массы древесины березы и бамбука в интервалах температур 280–370 °С и 200–540 °С

Температурный интервал, °С	280 - 370	200 - 500
Бамбук (%)	44	67
Береза (%)	47	69

Данные таблицы 1 наглядно показывают, что термическая деструкция березы – древесного материала и бамбука – злакового растения, протекают практически одинаково. Подобное сравнительное исследование в литературе ранее описано не было. Таким образом, можно утверждать, что химический состав является определяющим фактором при рассмотрении термодеструкции различных растительных материалов, однако их морфологическая структура может проявляться в специфических особенностях этого процесса.

Уголь-сырец был подвергнут активации и были получены активные угли с различной степенью обгара (табл. 2). Видно, что увеличение продолжительности обработки приводит к повышению степени обгара.

Таблица 2 – Зависимость степени обгара от времени активации угля-сырца

№	Продолжительность активации, мин	Среднее значение степени обгара, %	
		бамбук	береза
1	5	23	24
2	15	27	28
3	20	28	29

Сравнение приведенных в таблице 2 данных наглядно показывает, что активация угля из березы – древесного материала и бамбука – злакового растения, протекает практически одинаково. Подобное сравнительное исследование ранее не производилось.

Адсорбционная активность по иоду является одним из важнейших показателей активированного угля и характеризует его микропористую структуру [1]. Нами установлено, что сорбционная активность по иоду для обоих типов углей изменяется в пределах от 20 до 80 % и представляет собой линейную зависимость от степени обгара (рис. 4).

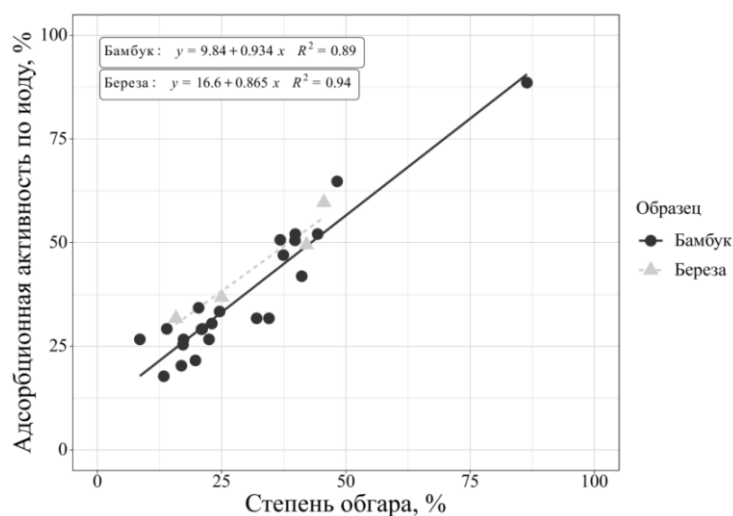


Рис. 4. Зависимость сорбционной активности по йоду для активированных образцов бамбука и березы от степени обгара

Результаты сорбции бензола на образцах активированного угля из бамбука и березы приведены в таблице 3. Данные свидетельствуют о том, что активация угля увеличивает сорбционную активность полученных образцов. Полученный активированный уголь показал достаточно высокие сорбционные характеристики. Так сорбция по бензолу у полученных нами образцов составила от 15.22 до 39.58 % с соответствующими степенями обгара от 6.16 до 55.87 %.

Таблица 3 – Результаты сорбции бензола на образцах активированного угля

Бамбук		Береза	
Степень обгара, %	Сорбция по бензолу, %	Степень обгара, %	Сорбция по бензолу, %
6,2	15,2	10,7	6,18
8,5	22,7	29,5	21,9
32,5	25,00	48,5	31,0
55,9	39,6	52,6	47,2

Далее нами было выполнено определение адсорбционной активности активированного угля из стеблей бамбука и древесины березы по индикатору метиленовому голубому. Для активированных углей из бамбука со степенью обгара 20–22% получено значение активности 320–380 мг/г. Для полученных нами активированных углей из древесины березы со степенью обгара 21-24% получены близкие значения 305–340 мг/г.

Для изучения химических превращений происходящих с углем-сырцом при активации нами были сняты ИК-Фурье спектры образцов угля из бамбука и березы. Представленные на рисунке 5 спектры являются малоинформативными и из них трудно сделать какие-либо выводы. Видно, что на фоне общего падения пропускания с увеличением частоты наблюдаются малоинтенсивные полосы поглощения. Применяя специальную, разработанную одним из авторов методику обработки спектров, [15] нам удалось выявить небольшие систематические изменения в функциональном составе поверхности угля в результате его активации.

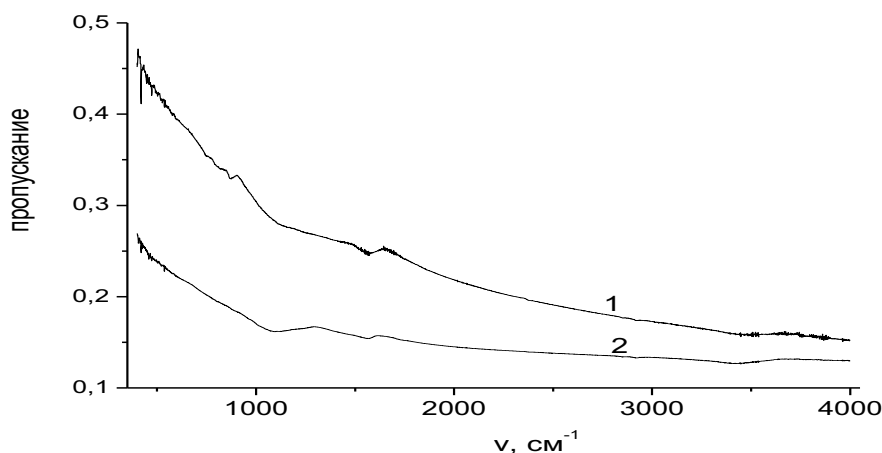


Рис. 5. Спектры пропускания образцов: исходный уголь из бамбука (1) и уголь из бамбука после активации (2)

Полученные после такой обработки данные показывают, что для обоих случаев (береза, бамбук) в процессе активации происходит образование конденсированных ароматических структур результатом чего является исчезновение связей Ar-H и Ar-O-Ar, что подтверждается изменением интенсивности соответствующих полос.

Указанные сведения по изменению химического состава угля, происходящие при его активации водяным паром, вполне укладываются в рассмотренные в работе [5] закономерности. К таким закономерностям можно отнести протекающее при 800 °С удаление простых эфирных связей и образование полиароматических структур, простейшими аналогами которых являются нафталин и антрацен.

Выводы

Активацией водяным паром из бамбука получен углеродный наноструктурированный материал. Обнаружено, что термическая деструкция бамбука протекает аналогично термической деструкции древесины березы. Потеря массы для бамбука и березы в интервале температур 200–540 °С, характерном для разложения лигнина, составила 67 и 69 %, соответственно, а для интервала температур 280–370 °С, характерном для разложения целлюлозы, составила 44 и 47 %, соответственно. Такое сходство процессов термодеструкции двух типов растительных материалов объясняется близостью их химического состава – содержания лигнина и целлюлозы.

Обнаружено, что при активации происходит исчезновение связей Ar-O-Ar и Ar-H, которое сопровождается образованием полиароматических структур. Такие же химические превращения были выявлены и для активации водяным паром угля из древесины березы.

Сравнением выхода твердых, жидких и газообразных продуктов, образующихся при термодеструкции бамбука и древесины березы, установлено, что количество образующегося угля-сырца при используемом нами медленном пиролизе (2 °С/мин) больше для случая травянистых растений (бамбук) чем для древесных пород (береза). Пониженное образование жидких продуктов для бамбука по сравнению с березой (31 и 51 %, соответственно) мы объясняем наличием пористой растительной ткани у бамбука. В этом случае образующиеся парогазы легче покидают нагреваемый растительный материал (стебли бамбука) и не подвергаются дальнейшей конденсации с образованием углеродного остатка.

Литература

1. Кинле Х, Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. М.: Химия, 1984. 216 с.
2. Zhang Linghong, Xu Chunbao, Champagne P. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass // *Energy Conversion and Management*. 2010. Vol. 51(5). Pp. 969–982.
3. Weigang Zhao, Lu Luo, Hongyan Wang, Mizi Fan. Synthesis of Bamboo-Based Activated Carbons with Super-High Specific Surface Area for Hydrogen Storage // *BioResources*. 2017. Vol. 12(1). Pp. 1246–1262.

4. Kantarelis E., Liu J., Yang W., Blasiak W. Sustainable valorization of bamboo via high-temperature steam pyrolysis for energy production and added value materials // *Energy & Fuels*. 2010. Vol. 24(11). Pp. 6142–6150.
5. Yang H., Huan B., Chen Y. et al. Biomass-based pyrolytic polygeneration system for bamboo industry waste: evolution of the char structure and the pyrolysis mechanism // *Energy & Fuels*. 2016. Vol. 30(8). Pp. 6430–6439.
6. Левин Э.Д. Теоретические основы производства древесного угля // М.: Лесная промышленность, 1980. 152 с.
7. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: Учебное пособие для вузов // М.: «Экология», 1991. 320 с.
8. Бахтиярова А.В., Белоусов И.И., Кинд А.В. и др. Пиролиз и активация уплотненного целлюлозного полимера // *Химическая технология*. 2019. Т. 20, № 3. С. 98–103.
9. Чу Конг Нгы, Спицын А.А., Пономарев Д.А. Получение и активирование биоуглерода из бамбука // *Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии*. 2018. Вып. 225. С. 226–236.
10. Chen Dengyu, Zhou Jianbin, Zhang Qisheng. Effects of heating rate on slow pyrolysis behavior, kinetic parameters and products properties of moso bamboo // *Bioresource Technology*. 2014. Vol. 169. Pp. 313–319.
11. Dengyu Chen, Dong Liu, Hongru Zhang et al. Bamboo pyrolysis using TG–FTIR and a lab-scale reactor: Analysis of pyrolysis behavior, product properties, and carbon and energy yields // *Fuel*. 2015. Vol. 148. Pp. 79–86.
12. Pakkanen Hannu, Alén Raimo. Alkali consumption of aliphatic carboxylic acids during alkaline pulping of wood and nonwood feedstocks // *Holzforschung*. 2013. Vol. 67(6). Pp. 643–650.
13. Кислицын А.Н. Пиролиз древесины. Химизм, кинетика, продукты, новые процессы // М.: Лесная промышленность, 1990. 436 с.
14. Giles C.H., Ingram B., Clunie J. et al.; Ed. By Parfitt G. D., Rochester C.H. Adsorption from solution at the solid-liquid interface // Academic Press, 1983. 416 p.
15. Спицын А.А., Чу Конг Нгы, Пономарев Д.А. Изменение химического строения поверхности древесного угля из березы в результате активации водяным паром // *Материалы IV международной научно-технической конференции «Леса России: политика, промышленность, наука, образование»*, Петербург 22-25 мая 2019. СПб. ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2019. С. 318–320.

© Спицын А.А. – канд. хим. наук, доцент кафедры технологии лесохимических продуктов, Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова (СПбГЛТУ им. С.М. Кирова), email: spitsyn.andrey@gmail.com; Чу Конг Нгы – аспирант кафедры химии, СПбГЛТУ им. С.М. Кирова, email: congngich19a@gmail.com; Пономарев Д.А. – д-р хим. наук, профессор кафедры химии, СПбГЛТУ им. С.М. Кирова, email: dponomarev1@mail.ru; Деркачева О.Ю. – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры физики, Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, email: derkachevaou@rambler.ru.

UDC 661.183.2

PREPARATION AND PROPERTIES OF ACTIVATED CARBON FROM BAMBOO STEMS

A.A. Spitsyn, Chu Cong Nghi, D.A. Ponomarev, O.Yu. Derkacheva

A comparative investigation of activated carbon preparation from bamboo stems (Bambos bambusa) and birch wood (Betula pendula) is performed. Adsorption properties for activated carbons were determined by adsorption of methylene blue, iodine and benzene. On the basis of thermal analysis data it was demonstrated the similarity of thermal destruction pathways for two types of investigated plant materials, which was explained by similarity in their chemical composition – the cellulose and lignin content. Application of FTIR spectroscopy reveals that steam activation of both biocarbons results in disappearance of Ar-O-Ar and Ar-H chemical bonds followed by formation of polyaromatic structures.

Keywords: bamboo, birch, pyrolysis, steam activation, thermal analysis, FTIR spectroscopy.

References

1. Kinle H., Bader E. [Active coals and their industrial application] // Moscow: Chemistry, 1984. 216 p. (InRuss.).
2. Zhang Linghong, Xu Chunbao, Champagne P. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass // *Energy Conversion and Management*. 2010. Vol. 51(5). pp. 969–982.
3. Weigang Zhao, Lu Luo, Hongyan Wang, Mizi Fan. Synthesis of Bamboo-Based Activated Carbons with Super-High Specific Surface Area for Hydrogen Storage // *BioResources*. 2017. Vol. 12(1). pp. 1246–1262.
4. Kantarelis E., Liu J., Yang W., Blasiak W. Sustainable valorization of bamboo via high-temperature steam pyrolysis for energy production and added value materials // *Energy & Fuels*. 2010. Vol. 24(11). pp. 6142–6150.
5. Yang H., Huan B., Chen Y. et al. Biomass-based pyrolytic polygeneration system for bamboo industry waste: evolution of the char structure and the pyrolysis mechanism // *Energy & Fuels*. 2016. Vol. 30(8). pp. 6430–6439.
6. Levin E.D. [Theoretical bases of charcoal production] // M.: Lesnaya promyshlennost' [Forest industry]. - 1980. - 152 p. (InRuss.).
7. Obolenskaya A.V., Elnitskaya Z.P., Leonovich A.A. [Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose: a Textbook for universities] // M.: «Ekologiya» ["Ecology"]. - 1991. - 320 p. (InRuss.).
8. Bakhtiyarova A.V., Belousov I.I., Kind A.V. et al. [Pyrolysis and activation of compacted cellolignin] // *Himicheskaya tekhnologiya* [Chemical technology]. - 2019. - Vol. 20, No. 3. - pp. 98-103. (InRuss.).
9. Chu Kong NGI, Spitsyn A.A., Ponomarev D.A. [Obtaining and activating biocarbon from bamboo] // *Izvestiya Sankt-Peterburgskoj lesotekhnicheskoy akademii* [Proceedings of the Saint Petersburg forestry Academy]. - 2018. - Vol. 225. - pp. 226-236. (InRuss.).
10. Chen Dengyu, Zhou Jianbin, Zhang Qisheng. Effects of heating rate on slow pyrolysis behavior, kinetic parameters and products properties of moso bamboo // *Bioresource Technology*. 2014. Vol. 169. pp. 313–319.
11. Dengyu Chen, Dong Liu, Hongru Zhang et al. Bamboo pyrolysis using TG-FTIR and a lab-scale reactor: Analysis of pyrolysis behavior, product properties, and carbon and energy yields // *Fuel*. 2015.- Vol. 148. pp. 79–86.
12. Pakkanen Hannu, Alén Raimo. Alkali consumption of aliphatic carboxylic acids during alkaline pulping of wood and nonwood feedstocks // *Holzforschung*. - 2013. -Vol.67(6). - pp. 643–650.
13. Kislitsyn A.N. [Pyrolysis of wood. Chemistry, kinetics, products, new processes] // M.: Lesnaya promyshlennost' [Moscow: Forest industry]. - 1990.- 436 p. (InRuss.).
14. Giles C.H., Ingram B., Clunie J. et al.; Ed. by Parfitt G.D., Rochester C.H. Adsorption from solution at the solid-liquid interface // Academic Press. - 1983. 416 p.
15. Spitsyn A.A., Chu Kong Ngyi, Ponomarev D.A. [Change in the chemical structure of the surface of birch charcoal as a result of activation by water vapor] // *Materialy IV mezhdunarodnoj nauchno-tekhnicheskoy konferencii «Lesa Rossii: politika, promyshlennost', nauka, obrazovanie»* [Materials of the IV international scientific and technical conference "Forests of Russia: politics, industry, science, education"], St. Petersburg 22-25 may 2019. SPb. POLYTECH PRESS, 2019. Pp. 318-320. (InRuss.).

© **Spitsyn A.A.** – candidate of chemical sciences, Associate Professor of the Department of Technology of Forest Chemical Products, Saint-Petersburg State Forestry University; **Chu Cong Nghi** – Post-graduate student of the Department of chemistry; **Ponomarev D.A.** – doctor of chemical sciences, Professor of the Department of chemistry; **Derkacheva O.Yu.** – Candidate of Physico-Mathematical Sciences, Associate Professor of the Department of Physics, Higher School of Technology and Energy.

УДК 665.939.56

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СТЕПЕНИ ЗАМЕЩЕНИЯ ФЕНОЛА ЖИДКИМИ ПРОДУКТАМИ ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ НА ПРОЧНОСТЬ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ

А.Р. Валеева, А.Н. Грачев, С.А. Забелкин, В.Н. Башкиров, А.И. Сабирзянова

В представленной статье описан процесс замещения фенола жидкими продуктами пиролиза древесины при получении фенолоформальдегидных смол. Представлен анализ влияния степени замещения на прочность модифицированных смол, для этого были выбраны следующие соотношения пиролизной жидкости к чистому фенолу в рецепте: 20 %, 40 %, 60 %, 80 %. Синтезы проходили в лабораторных условиях в стеклянном реакторе, схема установки представлена в статье. Так же в статье описан процесс обработки жидких продуктов пиролиза для его дальнейшего использования в синтезе. В качестве модификатора использовалась обработанная пиролизная жидкость для увеличения концентрации фенольных соединений и удаления нежелательных компонентов, отрицательно сказывающихся на процессе синтеза. Планируется использование модифицированной фенолоформальдегидной смолы в качестве связующего в процессе производства водостойкой фанеры, в связи с этим физико-механические испытания были проведены в соответствии с требованиями, предъявляемыми к данному виду продукции. Дана оценка водостойкости полученных модифицированных смол, представлен сравнительный анализ модифицированной смолы на соответствие стандартам ГОСТ.

Ключевые слова: модификация фенолоформальдегидной смолы, синтетические смолы, пиролизная жидкость, биофенолы, пиролиз, фенолоформальдегидная смола.

Введение

Фенолоформальдегидные смолы являются продуктом поликонденсации фенола с формальдегидом. Реакция проводится в присутствии катализаторов. При использовании щелочных катализаторов и избытка альдегида в начальной стадии поликонденсации получают линейные цепи резолы, которые при дополнительном нагревании "сшиваются" между собой с образованием трехмерного полимера – резита. Резолы являются термореактивными полимерами [1-3].

Фенолоформальдегидные смолы наиболее широко используются в деревообрабатывающей промышленности при производстве водостойкой фанеры и древесноволокнистых плит с повышенными требованиями к эксплуатационным качествам [4-6].

Российский лесопромышленный комплекс сегодня потребляет в год около 1,2 млн. т. формальдегидосодержащих смол (в том числе - карбамидных, фенольных и меламиновых). Эта потребность пока обеспечивается имеющимися производственными мощностями. Предприятия выпускают в год около 1,5 млн. т. смол. Прогнозируется, что к 2020 году потребность в смолах вырастет до 2,5 млн. т. и на рынке возможно образования дефицита [7].

В последнее время наблюдается увеличение цен на фенол, что подрывает конкурентную способность деревообрабатывающих предприятий нашей страны. Есть необходимость в поиске альтернативных видов сырья и технологий. Таким источником сырья могут быть жидкие продукты переработки древесной щепы путем быстрого абляционного пиролиза. Быстрый пиролиз представляет собой процесс термического разложения органических соединений при 450 - 550 °С в отсутствие окислителя с высокой скоростью нагрева и малым временем (менее 2 секунд) пребывания продуктов в зоне реакции [8-9].

Используемая в статье пиролизная жидкость получена в установке быстрого абляционного пиролиза, принципиальная схема процесса представлена на рисунке 1. При таком виде пиролиза происходит очень быстрая передача тепла материалу от нагретой поверхности. При этом нагретая поверхность находится в непрерывном движении, в процессе чего и производится процесс абляции. Из-за постоянного истирания поверхности пиролизуемого материала тепло подводится постепенно по всему объему, а не только на поверхности в связи с этим значительная часть биомассы преобразуется в парогазовую смесь, большая часть которой подвергается конденсации, образуя жидкие продукты. В процессе абляционного пиролиза между образцом биомассы и движущейся поверхностью образуется слой жидкости, который, видимо, образуется в результате плавления биомассы. Жидкость постоянно уносится движущейся поверхностью абляции, образуя, тем самым, бесконечно малый слой между образцом биомассы и поверхностью абляции. Уносимая жидкость вторично разлагается и испаряется на поверхности абляции, в удалении от образца образуя парогазовую смесь [10].

Жидкие продукты пиролиза древесины содержат значительное количество замещенных фенолов, которые могут служить заменой для чистого синтетического фенола при производстве фенолоформальдегидных смол [11]. Этот вид модификации интересен в первую очередь с

экономической точки зрения, но так же немаловажным является его экологический аспект. В качестве сырья для получения пиролизной жидкости – ПЖ могут использоваться отходы деревообрабатывающей промышленности. По экспертной оценке, около 30-36 млн. м³ древесных отходов стране не перерабатывается, ухудшая экологическую обстановку и требуя выделения дополнительных средств для организации хранения данных отходов. Переработка этих отходов при помощи быстрого абляционного пиролиза дает нам возможность получить ценный продукт в виде пиролизной жидкости, которая может служить сырьем для замещения дорогостоящего фенола. Ожидается, что такое замещение даст большой экономический эффект [12].

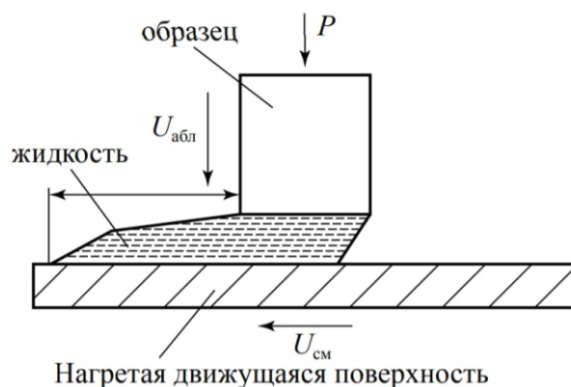


Рис. 1. Схема процесса абляционного пиролиза

Однако помимо фенолов жидкие продукты пиролиза древесины содержат компоненты, негативно влияющие на процесс синтеза фенолоформальдегидной смолы (табл. 1), в связи с этим суммарная пиролизная жидкость подвергается предварительной обработки перед добавлением его в реактор. Предварительная подготовка ПЖ в рамках описанного исследования в основном направлена на удаления воды, кислот, преимущественно уксусной и сахаров. Все эти группы веществ оказывают негативное влияние на водостойкость смолы и как следствие на ее прочностные качества [13].

Для удаления излишней воды и кислот пиролизная жидкость подвергается перегонке при пониженном давлении. После проведения данного процесса пиролизная жидкость становится однородной, ее кислотность понижается (табл. 3). В процессе перегонки образуется побочный продукт, который мы определяем как древесный уксус [14, 15]. После процесса вакуумной сушки, пиролизная жидкость промывается горячей водой для растворения выделения сахаров в воду. Полученная смесь в процессе отстаивания разделяется на две фракции, верхняя водная и нижняя – фенолзамещающая фракция. Полученная фракция используется в процессе синтеза [16].

Таблица 1 – Групповой состав суммарной пиролизной жидкости из древесины смешанных пород

Группа соединений	Содержание%
Альдегиды	9,8
Кетоны	16,4
Кислоты	8,2
Моносахариды	9,7
Полициклические углеводороды	0,1
Сложные эфиры	3,1
Спирты	1,3
Ароматические углеводороды	32,3
Фураны	0,5
Не идентифицировано	18,6

Ранее уже проводились немногочисленные исследования по оценке возможности модификации фенолоформальдегидных смол жидкими продуктами пиролиза, однако процесс проведения физико-механических испытаний не соответствовал требованиям предъявляемых для оценки качества смол

используемых при производстве водостойкой фанеры. Так же процесс обработки для выделения фенольной фракции из пиролизной жидкости был другим.

Методы и материалы

Пиролизная жидкость получена на установке быстрого абляционного пиролиза FPP1 из древесных опилок смешанных пород. Пиролизная жидкость – это темная непрозрачная жидкость с резким едким запахом копчения. При отстаивании жидкость разделяется на две фракции: водорастворимую и отстойную. Водорастворимая часть составляет около 85 % от массы всей пиролизной жидкости, отстойная часть составляет соответственно 15 %. Свойства этих двух фракций отличаются по влажности, данные представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Влажность фракций жидких продуктов пиролиза древесины

Влажность, %	
Водорастворимая часть	Отстойная часть
50-55	9-12

Для придания однородности и концентрирования фенольных фракций жидкость подвергается вакуумной сушке при температуре 80 °С и давлении 0,03-0,05 Мпа. Для проведения вакуумной сушки используется ротационный испаритель марки IKA модель RV 8, с подведенным вакуумным струйным насосом (рис. 2).

После сушки ПЖ смешивается с горячей водой в соотношение 1:1, непрерывно перемешивается в течение 20 минут. После перемешивания смесь заливается в делительную воронку для отстаивания в течение 4 часов (рис. 2). После отстаивания смесь разделяется на две фракции. Нижняя фракция отбирается и используется в качестве заменителя при синтезе фенолоформальдегидной смолы.

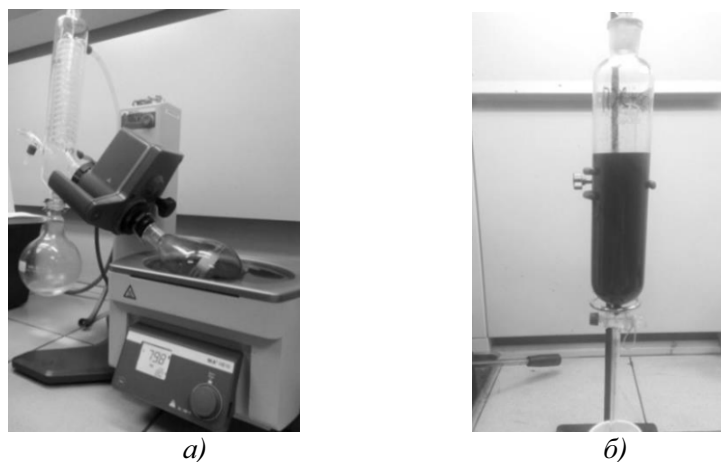


Рис. 2. Процесс обработки пиролизной жидкости: а - вакуумная отгонка суммарной пиролизной жидкости; б - экстракция пиролизной жидкости горячей водой

В процессе синтеза в лабораторных условиях были получены пять видов смол, с 20 %, 40 %, 60 %, 80 %-ым замещением чистого синтетического фенола обработанной пиролизной жидкостью и контрольная не модифицированная смола без использования фенолзамещающей фракции. Для проведения синтеза использовалась лабораторная установка (рис. 3). Условия синтеза концентрации компонентов и температурный режим для всех синтезов был единым, близким к промышленным условиям получения фенолоформальдегидной смолы марки СФЖ-3014.

Для определения вязкости полученных смол использовался вискозиметр типа ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм.

Для определения влажности жидких продуктов пиролиза до и после обработки проводилось измерение на аппарате Карла Фишера серии Titration Compase V 20 с точностью $\pm 0,06$ %. Влажность фракций пиролизной жидкости до обработки определялись отдельно так как одновременный отбор проб в правильном соотношении сложно осуществить в маленьком объеме.

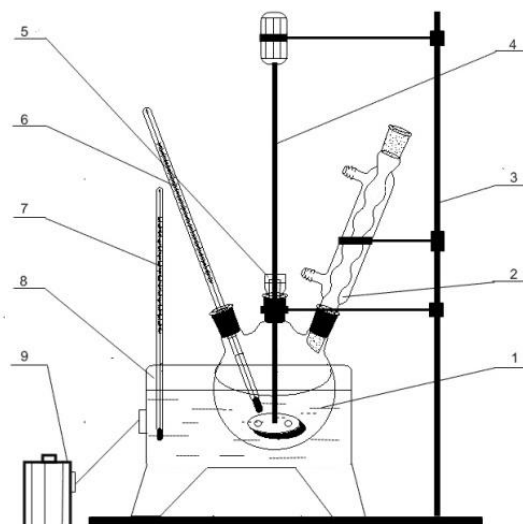
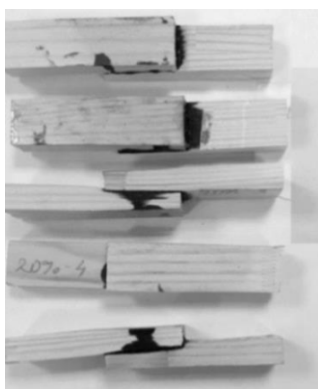


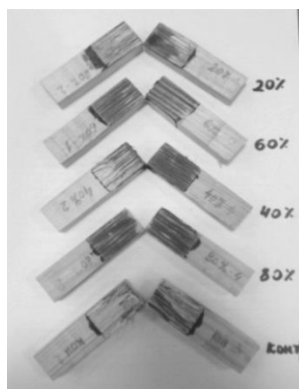
Рис. 3. Лабораторная установка для синтеза фенолоформальдегидных смол: 1 – трехгорлая колба; 2 – обратный холодильник; 3 – штатив; 4 – механическая мешалка; 5 – гидрозатвор; 6, 7 – термометр; 8 – масляная баня; 9 – терморегулятор

Для определения прочности полученных модифицированных смол были получены образцы склеенные при помощи горячего прессования. Для склеивания использовались бруски древесины хвойной породы, с линейными размерами 65x10x20 мм. Размеры области склеивания 20x30 мм, соответственно площадь склеивания равна 600 мм² (рис. 4). Склеивание проводилось на лабораторном прессе при температуре 127 – 130 °С и давлении 1.8 - 2 т. Время выдержки в прессе 7 минут.

Перед разрывом образцы выдерживались в течение 12 часов при комнатной температуре, далее образцы находились в кипящей воде в течение 1 часа, перед разрывом образцы выдерживались при комнатной температуре в течение 10 минут. Механические испытания проводились на универсальной испытательной машине, разрыв происходил по клеевому слою.



а)



б)

Рис. 4. Внешний вид образцов: а – до разрыва; б – после разрыва

Результаты

У обработанной пиролизной жидкости измерялись влажность и водородный показатель. Так как эти свойства нужно учитывать при проведении синтеза фенолоформальдегидной смолы.

Таблица 3 – Свойства обработанной пиролизной жидкости

	Обработанная ПЖ	Необработанная ПЖ
Влажность, %	12,25±2	54±5
рН	3,44±0,5	2,74±0,5

Анализ обработанной пиролизной жидкости показал, увеличение показателя pH и уменьшение влажности, мы связываем это с тем, что в процессе обработки была удалена вода и некоторое количество кислот (табл. 3).

Полученные модифицированные фенолоформальдегидные смолы имели темно коричневый цвет и некоторые неоднородные включения. С ростом степени замещения количество включений увеличивалось, предположительно, это связано с наличием в ПЖ нейтральных веществ, не вступающих в реакцию во время синтеза и наличием в мелких частиц золы. В отличие от контрольной смолы модифицированные смолы так же имели специфический, но не резкий запах пиролизной жидкости, наличие и интенсивность запаха так же увеличивались с увеличением степени замещения фенола обработанной пиролизной жидкостью.

Данные прочности при разрыве по клеевому слою представлены на рисунке 5. Для сравнения использовались среднее значение прочности после разрыва нескольких образцов.

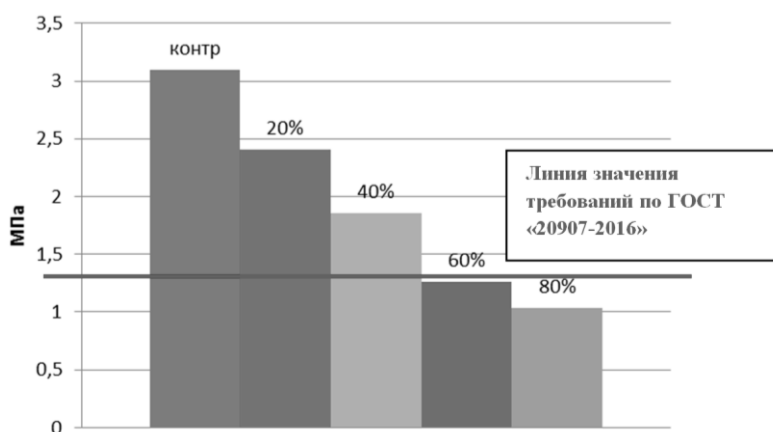


Рис. 5. Зависимость прочности смолы от степени замещения фенола, обработанной пиролизной жидкостью после кипячения

Заключение

Для использования пиролизной жидкости в качестве модификатора фенолоформальдегидной смолы требуется ее предварительная обработка. Разделение суммарной пиролизной жидкости на две фазы затрудняет ее правильное дозирование при синтезе, так же значительное количество воды и кислот является ингибитором в процессе синтеза и ведет к увеличению расхода раствора едкого натра для поддержания щелочной среды.

Из представленного графика видно, что с увеличением степени замещения прочность смолы падает. По полученным данным можно сделать вывод, что смолы со степенью замещения 40 % и 20 % имеют более низкие прочностные данные по сравнению с контрольной смолой, однако эти данные соответствуют стандарту ГОСТ 20907-2016 «Смолы фенолоформальдегидные жидкие. Технические условия», в которых минимальное значение прочности после кипячения в течение 1 часа составляет 1,47 МПа для смолы марки СФЖ-3014. Следует отметить, значения предела прочности у модифицированных смол со степенью замещения 60 % и 80 % были ниже требуемых по ГОСТ, также было отмечено, что они имеют очень короткий срок хранения, быстро покрываются поверхностной пленкой и значение вязкости стремительно растет по мере увеличения времени хранения, до момента полной потери текучести.

Из полученных данных можно сделать, что замещение фенола при получении фенолоформальдегидных смол возможно без существенных потерь прочностных качеств, однако, существует предел степени замещения для сохранения заданных свойств смолы по прочности. В дальнейшем требуется более детальное исследование степени замещения для установления более точных границ возможности замещения синтетического фенола, обработанной пиролизной жидкостью. На сегодняшний день исследования в этом направлении так же направлены на уменьшение специфического запаха модифицированной смолы и дополнительной обработки для удаления мелких частиц золы.

Литература

1. Грачев А.Н., Забелкин С.А., Яковлева А.Е., Файзрахманова Г.М., Башкиров В.Н. Прочность клеевого шва резольной фенолформальдегидной смолы при модификации продуктами быстрого пиролиза древесины // Вестник Казанского технологического университета 2014; 17(16): 28-30.
2. G.M. Fayzrakhmanova, S.A. Zabelkin, A.N. Grachev, V.N. Bashkirov. A study of the properties of a composite asphalt binder using liquid products of wood fast pyrolysis. // Polymer Science, Series D: Glues and Sealing Materials 2016; 9(2): 181-184.
3. Забелкин С.А., Грачев А.Н., Бикбулатова Г.М., Яковлева А.Е., Макаров А.А. Башкиров В.Н., Резольная фенолформальдегидная смола с добавлением нейтрализованных жидких продуктов быстрого пиролиза древесины берёзы // Клеи. Герметики. Технологии. 2017, в. 10, с. 19-23.
4. Яковлева А.Е., Забелкин С.А., Грачев А.Н., Башкиров В.Н., Получение березового дегтя в лабораторных условиях и исследование его растворимости // Вестник технологического университета. 2014, т. 17, в. 1, с. 195-196.
5. ГОСТ 20907-2016. Смолы фенолоформальдегидные жидкие. Технические условия: Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 22 ноября 2016 г. N 93-П).
6. Бикбулатова Г.М., Грачев А.Н., Забелкин С.А., Валеева А.Р. Применение отходов растительного сырья в качестве модификатора битумных вяжущих материалов // Структура и динамика молекулярных систем. Сборник статей, XXIV Всероссийская конференция структура и динамика молекулярных систем. 2017 г.: ИФХЭ РАН. С. 32-39.
7. Zabelkin S.A., Grachev A.N., Bikbulatova G.M., Yakovleva A.E., Makarov A.A., Bashkirov B.N. Resole-type phenol-formaldehyde resin with neutralized liquid products of fast pyrolysis of birch wood // Polymer science, series d 2018, vol. 11, No. 2, pp. 131-134.
8. Schulzkec T., Iakovleva A., Caobc Q., Conradbc S., Zabelkin S., Grachev A. Polyurethane foams produced from pyrolysis oil - production and possible application. // Biomass & bioenergy. 2018. vol. 115, pp. 195-202.
9. Бикбулатова Г.М., Забелкин С.А., Грачев А.Н., Башкиров В.Н., Валеева А.Р. Исследование свойств жидких продуктов быстрого абляционного пиролиза древесины березы. // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья «Материалы VII Всероссийской конференции с международным участием». 2017. С. 83-85.
10. Грачев, А.Н. Макаров А.А., Семенов Ю.П., Николаев А.Н., Кашапов Н.Ф. Применение процесса быстрого абляционного пиролиза древесных отходов для выработки жидкого биотоплива // Вестник Московского государственного университета леса «Лесной Вестник». Москва. – 2009. №3 (66), - с. 88-91.
11. Забелкин С.А., Грачев А.Н., Башкиров В.Н., Валеева А.Р., Яковлева А.Е. Влияние видов жидких продуктов быстрого пиролиза древесины на теплопроводность пенополиуретанов. // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья «Материалы VII Всероссийской конференции с международным участием». 2017. С. 85-86.
12. Хазиахмедова Р.М., Грачев А.Н., Пушкин С.А., Башкиров В.Н. Физико-механические свойства опилкобетона с торрефицированным древесным наполнителем // Деревообрабатывающая промышленность. 2019, №3. с. 54-59.
13. Яковлева А.Е., Сабирзянова А.И., Забелкин С.А., Грачев А.Н., Башкиров В.Н., Тим Шульцке. Получение пенополиуретана из различных видов пиролизной жидкости и исследование его прочности и химической структуры // Деревообрабатывающая промышленность. 2018. №. 4. с. 39-47.
14. M. Gilfanov, S. Zabelkin, A. Makarov, G. Fayzrakhmanova, A. Grachev, V. Bashkirov. Biochar production from low-quality wood // Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals, Clearwater Beach, FL, USA, April 28 – May 01, 2014.
15. Файзрахманова Г.М., Забелкин С.А., Грачев А.Н., Башкиров В.Н. Исследование адгезионных свойств композиционного битумного вяжущего с применением жидких продуктов быстрого пиролиза древесины // Вестник Казанского технологического университета. 2014. т.17. №8. с. 284-286.
16. Файзрахманова Г.М., Грачев А.Н., Забелкин С.А., Башкиров В.Н. Температурная стабильность битумного вяжущего, модифицированного продуктами быстрого пиролиза древесины березы // Вестник Казанского технологического университета. 2014. т. 17. №15. с. 252-255.

© **Валеева А.Р.** – ассистент кафедры «Химическая технология древесины», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), e-mail: samirhanova@rambler.ru; **Грачев А.Н.** – д-р техн. наук, профессор кафедры «Химическая технология древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ», генеральный директор ООО «ЭнергоЛесПром», e-mail: energolesprom@gmail.com; **Забелкин С.А.** – доцент кафедры «Химическая технология древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: szabelkin@gmail.com; **Башкиров В.Н.** – д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Химическая технология древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: vlad_bashkirov@mail.ru; **Сабирзянова А.И.** – аспирант кафедры «Химическая технология древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: almi.sabirzyanova@yandex.ru.

UDC 665.939.56

THE STRENGTH OF THE MODIFIED PHENOL-FORMALDEHYDE RESIN, DEPENDING ON THE DEGREE OF ADDITION OF WOOD PYROLYSIS LIQUID

A.R. Valeeva, A.N. Grachev, V.N. Bashkirov, S.A. Zabelkin, A.I. Sabirzyanova

This article describes the process of replacing phenol with liquid products obtained during pyrolysis of wood in the production of phenol-formaldehyde resins. The analysis of the influence of the degree of substitution on the strength of modified resins is presented. For this purpose, the following ratios of pyrolysis liquid to pure phenol were chosen: 20 %, 40 %, 60 %, 80 %. Syntheses were carried out in laboratory conditions in a glass reactor, the installation scheme is presented in the article. A processed pyrolysis liquid was used as a modifier, the article describes the process of processing liquid pyrolysis products. It is planned to use a modified phenol formaldehyde resin as a binder in the production of water resistant plywood, physical and mechanical tests were carried out in accordance with the requirements for this type of product. A comparative analysis of the modified resin for compliance with state standards is presented.

Keywords: modification of phenol-formaldehyde resin, synthetic resins, pyrolysis liquid, biophenols, pyrolysis, phenol-formaldehyde resin.

References

1. Grachev A.N., Zabelkin S.A., Iakovleva A.E., Fayzrakhmanova G.M., Bashkirov V.N. [The strength of the adhesive seam of the phenol-formaldehyde resin when modified by products of rapid pyrolysis of wood] // Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta [Newsletter of the Kazan technological University] 2014, 17(16). pp. 28-30. (In Russ.).
2. Fayzrakhmanova G.M., Zabelkin S.A., Grachev A.N., Bashkirov V.N. A study of the properties of a composite asphalt binder using liquid products of wood fast pyrolysis. // Polymer Science, Series D: Glues and Sealing Materials 2016; 9(2): pp.181-184.
3. Zabelkin S.A., Grachev A.N., Bikbulatova G.M., Iakovleva A.E., Makarov A.A., Bashkirov V.N. [Resol phenol-formaldehyde resin with the addition of neutralized liquid products of rapid pyrolysis of birch wood] // Klei. Germetiki. Tehnologiya [Adhesives. Sealants. Technology] 2017, i. 10, pp.19-23 (In Russ.).
4. Iakovleva A.E., Zabelkin S.A., Grachev A.N., Bashkirov V.N. [Obtaining birch tar in laboratory conditions and the study of its solubility] // Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta [Newsletter of the Kazan technological University] 2014 vol. 17, i. 1, pp. 195-196. (In Russ.).
5. State Standard 20907-2016 Liquid phenol-formaldehyde resins. Specifications. Moscow, Standartinform Publ., 2016. (In Russ.).
6. Bikbulatova G.M., Grachev A.N., Zabelkin S.A., Valeeva A.R. [The use of plant waste as a modifier of bitumen binders] // Struktura i dinamika moleculiarnih system. Sbornik statei, XXIV Vserossiiskaia konferenciia [The structure and dynamics of molecular systems / collection of articles, XXIV All-Russian Conference structure and dynamics of molecular systems] 2017. pp. 32-39. (In Russ.).
7. Zabelkin S.A., Grachev A.N., Bikbulatova G.M., Iakovleva A.E., Makarov A.A., Bashkirov V.N. Resole-type phenol-formaldehyde resin with neutralized liquid products of fast pyrolysis of birch wood. // Polymer science, series d 2018, vol. 11, i. 2, pp. 131-134.

8. Schulzkec T., Iakovleva A., Caobc Q., Conradbc S., Zabelkin S., Grachev A. Polyurethane foams produced from pyrolysis oil - production and possible application. // Biomass & bioenergy. 2018. vol. 115, pp. 195-202.
9. Bikbulatova G.M., Zabelkin S.A., Grachev A.N., Bashkirov B.N., Valeeva A.R. [Study of the properties of liquid products of rapid ablative pyrolysis of birch wood] // Novye dostizheniya v himii i himicheskoy tekhnologii rastitel'nogo syr'ya «Materialy VII Vserossijskoj konferencii s mezhdunarodnym uchastiem» [New advances in chemistry and chemical technology of plant materials "Materials of the VII All-Russian Conference with International Participation"] 2017. pp. 83-85 (InRuss.).
10. Grachev A.N., Makarov A.A., Semenov YU.P., Nikolaev A.N., Kashapov N.F. [Application of the process of rapid ablative pyrolysis of wood waste for the production of liquid biofuels] // Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo universiteta lesa «Lesnoj Vestnik» [Bulletin of the Moscow state University of the forest "Forest Herald "] Moscow. – 2009. №3 (66), - - pp. 88-91 (InRuss.).
11. Zabelkin S.A., Grachev A.N., Bashkirov B.N., Valeeva A.R., Yakovleva A.E. [The influence of the types of liquid products of rapid wood pyrolysis on the thermal conductivity of polyurethane foams] // Novye dostizheniya v himii i himicheskoy tekhnologii rastitel'nogo syr'ya «Materialy VII Vserossijskoj konferencii s mezhdunarodnym uchastiem» [New advances in chemistry and chemical technology of plant materials "Materials of the VII All-Russian Conference with International Participation"] 2017. pp. 85-86 (InRuss.).
12. Haziamedova R.M., Grachev A.N., Pushkin S.A., Bashkirov B.N. [Physico-mechanical properties of sawdust concrete with torrefied wood filler] // Derevoobrabatyvayushchaya promyshlennost' [Woodworking industry] 2019, No. 3. pp. 54-59 (InRuss.).
13. Yakovleva A.E., Sabirzyanova A.I., Zabelkin S.A., Grachev A.N., Bashkirov B.N., Schulzkec T. [Obtaining polyurethane foam from various types of pyrolysis liquid and the study of its strength and chemical structure] // Derevoobrabatyvayushchaya promyshlennost' [Woodworking industry] 2018, No.4. pp. 39-47 (InRuss.).
14. M. Gilfanov, S. Zabelkin, A. Makarov, G. Fayzrakhmanova, A. Grachev, V. Bashkirov. Biochar production from low-quality wood // Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals, Clearwater Beach, FL, USA, April 28 – May 01, 2014.
15. Fayzrakhmanova G.M., Zabelkin S.A., Grachev A.N., Bashkirov V.N. [The study of the adhesive properties of a composite bitumen binder using liquid products of fast wood pyrolysis] // Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta [Newsletter of the Kazan technological University] 2014, vol. 17, No. 8 pp. 284-286. (InRuss.).
16. Fayzrakhmanova G.M., Zabelkin S.A., Grachev A.N., Bashkirov V.N. [Temperature stability of a bituminous binder modified with products of rapid pyrolysis of birch wood] // Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta [Newsletter of the Kazan technological University] 2014, vol. 17, No. 15 pp. 252-255. (InRuss.).

© **Valeeva A.R.** – assistant of the department «Chemical technology of wood», Kazan National Research Technological University (KNRTU), e-mail: samirhanova@rambler.ru; **Grachev A.N.** – Grand PhD in Engineering sciences, Professor of the department «Chemical technology of wood», KNRTU, General Director of EnergoLesProm LLC, e-mail: energolesprom@gmail.com; **Zabelkin S.A.** – associate professor of department «Chemical technology of wood», KNRTU, e-mail: szabelkin@gmail.com; **Bashkirov V.N.** – Grand PhD in Engineering sciences, Professor, Head of the Department of «Chemical technology of wood», KNRTU, e-mail: vlad_bashkirov@mail.ru; **Sabirzyanova A.I.** – Post-graduate student of the department of «Chemical technology of wood», KNRTU, e-mail: almi.sabirzyanova@yandex.ru.

**Авторы, направляющие статьи в журнал «Деревообрабатывающая промышленность»,
должны соблюдать следующие требования**

УДК 721.05 (Шрифт Arial, кегль – 9, выравнивание по левому краю)

**НАЗВАНИЕ СТАТЬИ (НАЗВАНИЕ СТАТЬИ ПРОПИСНЫМИ БУКВАМИ, ШРИФТ
TIMES NEW ROMAN, КЕГЛЬ – 16, ВЫРАВНИВАНИЕ ПО ЛЕВОМУ
КРАЮ ПОЛУЖИРНЫМ ШРИФТОМ)**

И.О. Фамилия авторов (инициалы и фамилия авторов Шрифт Arial, кегль – 9, выравнивание по левому краю полужирным шрифтом. Например, И.И. Иванов)

Аннотация является кратким изложением большей по объему работы. Она отражает научное содержание статьи, содержит сведения о решаемой задаче, методах решения, результатах и выводах. Аннотация не должна содержать рисунки, формулы, литературу и источники финансирования и ссылки на них. Рекомендуемый объем аннотации не менее 1000 букв.

***Ключевые слова:** не менее 4 слов или словосочетаний, каждое ключевое слово или словосочетание отделяется от другого запятой. (Шрифт Times New Roman, кегль – 9, курсив, выравнивание по ширине, отступ справа и выступ слева – 1 см)*

Введение

Текст статьи набирается в текстовом редакторе Microsoft Word. Статьи, представляющие результаты исследований, должны включать разделы: «**Введение**», «**Методы и материалы**», «**Результаты**», «**Заключение**», «**Литература**». Обзорные статьи также должны быть структурированы и состоять из разделов: «**Введение**», «**Обзор исследований в области...**», «**Заключение**», «**Литература**». Макет журнала – одноколоночный, с параметрами страницы: верх -3 см, низ -2,5 см, левое поле – 1,8 см, правое поле – 1,8 см

Десятичные цифры набираются только через запятую, а не через точку (0,25 вместо 0.25). Основной шрифт статьи «Times New Roman», размер шрифта — 11 кегль через 1 интервал, выравнивание по ширине. Абзац — 0,75 см.

Название параграфа

Формулы в статье набираются с использованием математической программы Mathcad или встроенного редактора формул MS Word 2007, курсивом. Использование букв кириллицы в формулах не рекомендуется. Расшифровка обозначений, принятых в формуле, производится в порядке их использования в формуле.

Все формулы желательно пронумеровать, но допустимо нумеровать лишь упоминаемые в тексте. Формулу следует располагать по центру строки, а ее номер по правому краю основного текста и заключать в круглые скобки .

Название параграфа

Рисунки и таблицы необходимо приводить после упоминания их в тексте.

Таблицы нумеруются в порядке упоминания их в тексте, нумерация сквозная (шрифт – Times New Roman, кегль – 11, для объемных – 11 и 12.). Все графы таблицы должны иметь заголовки, сокращение слов в таблицах не допускается (кроме общепринятых). Отсутствие данных обозначается прочерком (–). Названия таблиц размещаются над ними, выравниванием по ширине и выделяются полужирным шрифтом (шрифт названия таблиц – Arial, кегль -8). Подписуночная надпись выравнивается по ширине текста (шрифт названия таблиц – Arial, кегль -8). Точка в конце подписуночной надписи не ставится. Цвет рисунков – черно-белый. Рисунки должны быть качественными, **сканированные картинки не принимаются!**

При ссылках на рисунки и таблицы в тексте статьи необходимо указывать аббревиатуру «рис. 1» или «табл. 1».

Заключение

Приводятся выводы по работе, рекомендации по использованию полученных результатов .

Здесь же при необходимости курсивом указывается источник финансирования исследования или благодарности.

Литература

В списке библиографических ссылок приводятся только источники, на которые автор ссылается в тексте. Список литературы составляется в порядке цитирования в работе, все указанные источники нумеруются. Ссылки на цитируемые источники в тексте статьи приводятся в виде цифр, соответствующих номеру работы в списке литературы, заключенных в квадратные скобки. Пример оформления ссылок на цитируемые источники: [1], [1, 2], [1-4]. Ссылки на неопубликованные работы не допускаются. Рекомендуется использовать не менее 15 источников.

Ссылку на источник необходимо приводить на том языке, на котором он был опубликован.

Список литературы оформляется в соответствии с ГОСТ 7.05-2008.

© **Фамилия И.О. автора** – ученая степень, ученое звание, должность, наименование кафедры наименование организации, адрес электронной почты (шрифт - Times New Roman, кегль – 10, фамилия и инициалы выделяются полужирным шрифтом)

Данные на английском языке располагаются в конце статьи и следуют в том же порядке и с тем же форматированием, как в варианте на русском языке (УДК, название статьи, инициалы и фамилии авторов, аннотация, ключевые слова, список литературы и сведения об авторах на английском языке).

