

Дерево —

ISSN 0011-9008

3/2021 обрабатывающая
промышленность

Lund University
Университет Лунда
(г. Лунд, Швеция)



Лундский университет

LUND
UNIVERSITY



Лундский университет (швед. Lunds universitet) — университет в городе Лунд на юге Швеции, основан в 1666 году, второй старейший университет в пределах нынешних границ Швеции.

В Лундском университете насчитывается семь факультетов (с дополнительными кампусами в городах Мальмё и Хельсингборг), на которых учатся более 34 тысяч студентов в рамках 50 различных программ (специальностей) и 800 отдельных курсов. Лундский университет входит во всемирную сеть Universitas 21, объединяющую университеты, в которых ведутся обширные научные исследования.

Вуз предлагает студентам подготовительные программы, бакалавриат, магистратуру, докторантуру – всего более 270 программ, распределённых между 8 факультетами:

- Факультет гуманитарных наук и теологии
- Инженерный факультет
- Факультет изобразительного и исполнительского искусства
- Факультет права
- Медицинский факультет
- Школа экономики и менеджмента
- Факультет социальных наук
- Факультет наук

Из стен вуза вышло множество видных деятелей искусства, политики, ученых и управленцев. Среди известных выпускников Лунда такие Нобелевские лауреаты как Манн Зигбан (физик), Сьун Бергстрем и Бенгт Самуэльссон, Арвид Карлссон (физиология и медицина), Бертиль Олин (экономист, лидер Либеральной народной партии).

Университет входит в топ-100 лучших вузов мира по основным рейтингам: 92 место в рейтинге THE и 96 место по данным QS World 2020.

ДЕРЕВО —

ISSN 0011-9008

обработывающая промышленность

3/2021

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 ВО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

Хасанишин Руслан Ромелевич, д.т.н., доцент
ФГБОУ ВО «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 «Арктический государственный
агротехнологический университет»

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»

Рыкутин 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», 2021

journal_woodworking@mail.ru
www.dop1952.ru

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

СОДЕРЖАНИЕ

НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

Физико-механические процессы в деревообработке

Zoltán Kocsis, Etele Csanády, Gábor Németh

Analysis of force and power relations of oblique cutting in wood machining experiment part I. 3

Гороховский А.Г., Шишкина Е.Е., Савина В.В., Агафонов А.С.

Исследование сушки древесины дуба трехступенчатыми режимами 12

Баширова К.А., Газеев М.В., Шатров В. А., Яцун И.В.

Фотоэлектрический блескомер для оценки блеска защитно-декоративных покрытий на изделиях из древесины 19

Лукаш А.А., Лукутцова Н.П., Малышева Н.П., Чернышев О.Н.

Эксплуатационные свойства новых видов продукции из древесины мягких лиственных пород при оценке технико-экономических показателей 25

Хасаншина Р.Т., Мухаметзянов Ш.Р., Хасанишин Р.Р., Сафин Р.Р.

Повышение прочности клеевого соединения при производстве мебельных щитов 31

Сафина А.В., Губернаторов В.В., Сафин Р.Р.

Определение продолжительности отдельных стадий водно-вакуумной экстракции INONOTUS OBLIQUUS 41

Разиньков Е.М., Ищенко Т.Л.

Совершенствование технологии фанеры 48

Химическая технология древесины

Просвириков Д.Б., Арсланова Г.Р., Сафина А.В., Сафин Р. Г., Зиатдинова Д.Ф.

Сравнительное исследование фенольных соединений листьев и коры деревьев семейства SALICACEAE 55

Грунин Л.Ю., Иванова М.С., Щирая В.Ю., Грунина Т.Ю.

Исследование специфики взаимодействия нативной целлюлозы с водой с помощью ЯМР 66

Ротарь Е.Н., Никитин А.А., Бахтиярова А.В., Сизов А.И.

Получение ксилозного гидролизата из лигноцеллюлозного материала 72

Сафин Р.Г., Зиатдинов Р.Р., Степанова Т.О., Рябушкин Д.Г., Гумеров Д.Р., Сотников В.Г.

Моделирование процесса охлаждения в установке производства активированного угля 78

Захаров П.С., Шкуро А.Е., Каменченко Е.А.

Исследование возможности использования тризола в качестве компатибилизатора для древесно-полимерных композитов 86

Валеева А.Р., Валиуллина А.И., Бикбулатова Г.М., Баширов В.Н.

Уменьшение массовой доли свободного формальдегида в фенолоформальдегидных смолах с замещением фенола жидкими продуктами пиролиза древесины 94

Шамсутдинова А.И., Галиханов М.Ф.

Изменение механических свойств и структуры мешочной бумаги при обработке её поверхности 103

Физико-механические процессы в деревообработке

UDC 674.04

ANALYSIS OF FORCE AND POWER RELATIONS OF OBLIQUE CUTTING IN WOOD MACHINING EXPERIMENT PART I

Zoltán Kocsis, Etele Csanády, Gábor Németh

The oblique cutting is often used for veneer production, planing and milling operations. It has a lot of advantages both from operational and machining point of view. In the first part of these experiments our goal was to measure the oblique cutting force and power requirements using four different wood species with fixed cutting angle and cutting thickness. The results support the relationships based on practical observations. Independently of wood species the optimum of cutting power is at 25-35° oblique cutting (λ). The cutting force values have been calculated based on the measured power requirements. The cutting force strongly depends on the wood materials, the operation parameters and the oblique angle, and the tool cutting angle (δ) as well. The measurements results have been plotted graphically, the power curves have been used to calculate the specific force and its decrease compared to orthogonal cutting is represented in dimensionless form in order to generalize the obtained results.

Keywords: oblique cutting, cutting power, specific cutting force, dimensionless representation

Introduction

In the wood industry, as in any industry, the main focus is to maintain and increase corporate viability and competitiveness in line with environment protection. These efforts require, among other things, opportunities to strengthen R&D activities, increase product quality, reduce energy consumption and reduce costs. Research related to sliding cutting is of paramount importance nowadays, as it is one of the central areas of innovative tool design development of (wood) industrial tool manufacturing companies. Keeping in mind the maximum surface quality that can be achieved with the finished product, increasing the tool life and reducing the energy used.

To discuss the mechanics of sliding cutting, also known as oblique cutting, it is necessary to review certain knowledge of tooling and cutting theory in the literature. The main operation of mechanical machining is the cutting, which is created as the interaction of wood and the tool edge. The interaction is thus determined by the physical and mechanical properties of the wood, the geometry of the tool edge and the operating parameters. Among the material properties of wood, the anisotropy, compressive and tensile strength, and elongation at break are the most important (Kivimaa 1950). The main cutting directions corresponding to the anisotropy are denoted by the letters *A*, *B* and *C* (Fig. 1/b). The *A*-direction corresponds to transverse or butt-edge cutting, the *B*-direction to longitudinal-direction cutting, and the *C*-direction to tangential-cutting (Sitkei 1983; Kirbach 1995).

From the point of view of the cutting mechanics, it is important that the compressive strength in the direction of the fibers is approx. half the tensile strength in the same direction, while the tensile strength perpendicular to the fiber is only approx. one twentieth of the tensile strength in the fiber direction. Important angles of tool geometry are tool angles (Fig. 1/a) which are the following (Sitkei 1990):

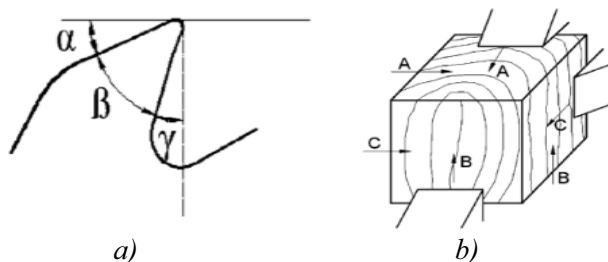


Figure 1. Characteristic angles of woodworking tools (a) and the principal cutting directions (b.)

- clearance angle (α), which prevents the back surface from rubbing, has a minimum value of 5- 10°;
- sharpening angle (β), which creates the separation of the chips and also ensures the durability of the edge. Its value is usually 50-70°, but only 18-20° when cutting veneer;
- rake angle (γ), which determines the chip deformation and it complements the cutting angle to 90°. Its most common value is in the range of 15-25°, but in the case of veneer production it is 70°, while in the case of some diamond insert milling tools it may be also 0°;
- cutting angle (δ), which is the sum of $\alpha + \beta$. The cutting angle plays a major role in the theoretical relationships related to the mechanics of cutting;
- oblique angle (λ) (Fig. 2), which allows long tools to penetrate the material continuously, so that the cutting force reaches its maximum value by increasing continuously (Fig. 4). This circumstance lowers dynamic loads and also noise generation.

The following relationships can be written between the tool angles:

$$\alpha + \beta + \gamma = 90^\circ \text{ or } \delta + \gamma = 90^\circ \quad (1)$$

Literature review of sliding cutting mechanics

The principle of sliding cutting has been known for a long time and is used practically everywhere when it comes to cutting or machining. Oblique cutting of materials is also widespread in the metal industry, the wood industry and agriculture. The wood industry mainly uses it in veneer production (cutting and peeling), but nowadays it is also increasingly appearing in milling and planing tools. The principle of slide cutting is that the edge of the cutting tool is not perpendicular to the direction of movement (v), but forms an angle λ with the perpendicular (Fig. 2).

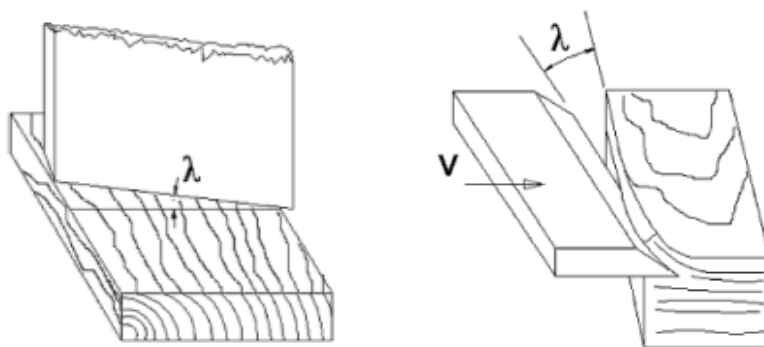


Figure 2. Kinematic relations of oblique cutting (Csanády and Magoss 2013)

The main advantages of oblique cutting can be summarized as follows, based on Sitkei (1986):

- the cutting force may significantly be reduced by the angle λ , at a smaller rate of force rise,
- the reduction in cutting force results in a reduction of dynamic loads on the tool edge as well as on the bearings and the tool shaft,
- lower dynamic forces result in lower excitation forces, thereby reducing workpiece and tool vibration, improving the quality of the machined surface,
- the use of a slide angle also reduces the noise level of the tool by an average of 6-8 dB.

In oblique cutting, the apparent value of the angle δ and the apparent value of the tool edge radius (ρ) decrease as follows (Ozaki and Kimura 1989; Jin and Cai 1997; Csanády and Magoss, 2013):

$$\tan \delta' = \tan \delta \cdot \cos \lambda \quad (2)$$

and

$$\rho' = \rho \cos \lambda \quad (3)$$

With increasing slide angle (λ), the effective cutting angle (δ') can be significantly reduced. It follows angle δ for, that the application of the slide angle theoretically reduces the cutting force. However, research (Kivimaa 1950; Ozaki and Fukuri 1982; Stewart 1989; Huang 1994; Jin and Cai 1997; Sitkei 1997) shows that the angle λ reduces the cutting force at any angle δ . The significant decrease in cutting force cannot be explained by the decrease in the angle δ alone, other phenomena also contribute to this. Due to the complex movement of the

knife, shear stresses τ are also generated on the edge surface in the chip separation zone, thus the fracture of the material at when a lower compressive stress (σ) due to the combined stress (σ_e). The shear stress is proportional to the normal stress and the coefficient of friction (Sitkei 1994): $\tau = \mu\sigma$. The equivalent combined stress is calculated as:

$$\sigma_e^2 = \sigma^2 + (2 \cdot \tau)^2 \quad (4)$$

The cutting force consists of two components (Fig. 3): one is acting on the edge (F_1), and the other component is responsible for the deformation of the chips (F_2).

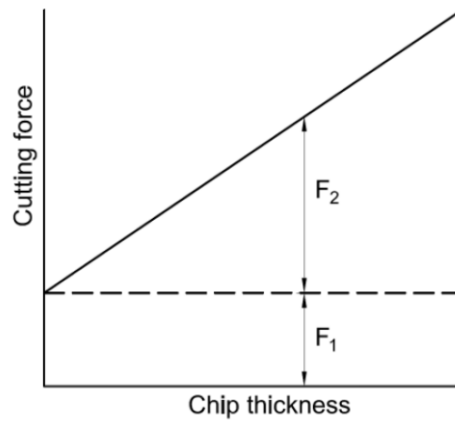


Figure 3. Cutting force versus chip thickness

It can be seen that the F_2/F_1 ratio increases with increasing chip thickness. While the cutting force (F_1) is almost constant during cutting, F_2 varies linearly with the chip thickness (Sitkei 1983; Jin and Cai 1997; Fernando and Hernández 2007; Csanády and Magoss 2013; Hernández et al. 2014). The characteristic force-displacement relationship of the sliding cut can be seen in Figure 4 for perpendicular cutting ($\lambda = 0^\circ$) and oblique cutting (λ). For slide cutting, when the knife continuously penetrates the material, the cutting length increases in proportion to which the cutting force increases. When the cutting length stabilizes, the cutting force reaches its maximum and remains almost constant, and finally decreases in proportion to the cutting length in the exit phase (Sitkei 1997). The cutting force is linearly related to the cutting length.

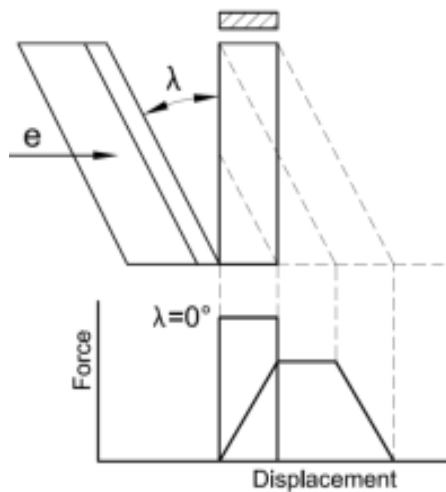


Figure 4. Force displacement relation for different slide angles

The cutting work is given by the area under the curve, which can be smaller or larger when cut at an angle compared to the perpendicular cut (Sitkei 1997), depending on the additional frictional forces.

The work performed by the perpendicular cut (A_0) can be defined as follows:

$$A_0 = F_0 \cdot L \cdot b \quad (5)$$

where F_0 – is the cutting force for perpendicular cut ($\lambda = 0^\circ$), N,

L – is the cutting path length, mm,

b – is the cutting width, mm.

Using slide cutting, the cutting work is modified as follows:

$$A_{\lambda} = \frac{F_{\lambda} \cdot L \cdot b}{\cos \lambda} \quad (6)$$

where F_{λ} – is the cutting force at angle λ , N.

The relative cutting work (A_{λ}/A_0) according to equation (5) and (6):

$$\frac{A_{\lambda}}{A_0} = \frac{F_{\lambda}}{F_0 \cdot \cos \lambda} \quad (7)$$

Knowing the relative cutting work, the cutting force can already be calculated. Previous researches (Ozaki and Fukuri 1982; Jin and Cai 1997; Fernando and Hernández 2007; Hernández et al. 2014) have shown that the specific (per unit width) cutting force is directly proportional to the chip thickness and decreases with increasing λ angle. The experiments also proved that the specific cutting force depends not only on the angle λ and the chip thickness, but also on the angle δ of the tool, namely, the smaller the angle δ of the tool, the smaller the specific cutting force. According to the recommendation of Sitkei (1986), it is expedient to write the relative cutting force decrease as a function of the relative cutting angle in the following dimensionless form:

$$\frac{(F_0 - F_{\lambda})}{F_0} = f\left\{\frac{(\delta - \delta')}{\delta}\right\} \quad (8)$$

Researches related to cutting work (Sitkei 1997; Jin and Cai 1997) have also shown that cutting work also varies as a function of λ angle. Initially, as the angle λ increases, the cutting work decreases, then reaches a minimum and increases thereafter. The relative work curves typically had a minimum in the range around $\lambda = 30^\circ$. For veneer cutting, the ideal range is around $\lambda = 35^\circ$ (Sitkei 1986). The researchers (Sitkei 1997; Jin and Cai 1997) also found that the relative cutting work (A_{λ}/A_0) is also affected by the angle δ of the tool, namely, as the angle δ of the tool decreases, the relative cutting work decreases. Summarizing the results (Jin and Cai 1997; Sitkei 1997; Fernando and Hernández 2007; Magoss and Csanády 2013; and Hernández et al. 2014) it may be concluded that a significant reduction in cutting energy can only be achieved with a tool with a small δ angle ($\delta_{\text{opt}} = 20-25^\circ$) and a $\lambda_{\text{opt}} = 20-30^\circ$ angle range regardless of wood species and machining parameters.

Materials and methods

The tests were performed on a horizontal planer with stationary knife shown in Fig. 5. The knife protrusion of the planer (thickness of the separated chips) was $h = 0.1$ mm, which was constant during the measurement. The idle (unloaded) circumferential speed of the feed rubber mat on the machine averaged 52.45 m/min, which was previously shown in Fig. 6/a was determined using the digital speedometer shown in Fig. 6/a. The digital speedometer has a sampling time of 0.5 sec and a measurement error of $\pm 0.8\%$ in the speed range of 50-60 m/min. For the measurements, the constant surface load was achieved by setting the feed rubber mat 3 mm lower compared to the thickness size of the specimens, so that the surface load (uniformly about 1000 N) was already sufficient for cutting.

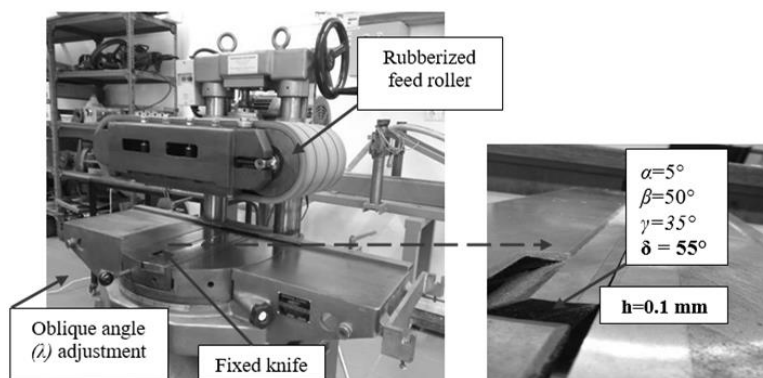


Figure 5. The Marunaka Royal FX type planing machine

The measurements were performed on spruce (*Picea abies*), oak (*Quercus* sp.), beech (*Fagus sylvatica*) and steamed beech (*Fagus sylvatica*) samples in three identical width sizes but different thickness and length sizes (Table 1). The cutting was done in the fiber direction (B direction) in all cases. The calculated moisture content of the wood materials is 12-14%. Using the network analyzer shown in Fig. 6/b, the effective power consumption of the feed rubber mat was determined in the idle (P_i) and loaded conditions ($P_{total(\lambda)}$). The sampling time of the device was 1 s and the measurement time was 1 minute per sample. The measurement error of the instrument is $\pm 0.5\%$.

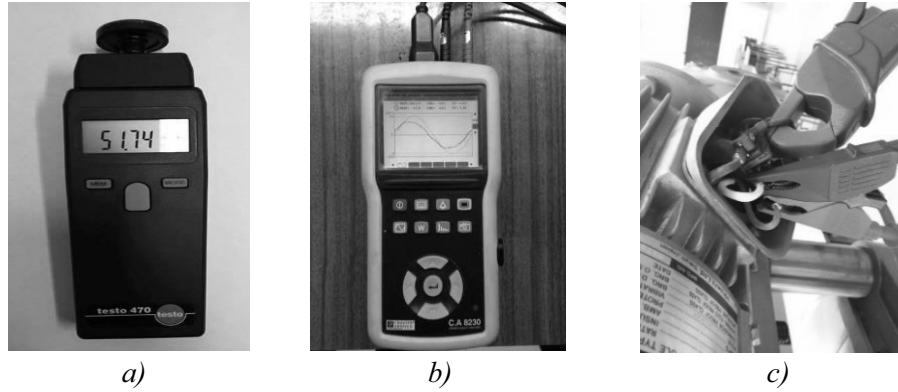


Figure 6. The Testo 470 type speed and RPM multimeter (a.) and the CA 8230 type power analyzer (b.) and connection (c.)

Table 1 –The summary table of the wood materials

<i>Species</i>	<i>Width [mm]</i>	<i>Thickness [mm]</i>	<i>Length [mm]</i>	<i>Estimated moisture content [%]</i>
Spruce	50	20	1000	12-14
	75	48	995	12-14
	100	47	995	12-14
Oak	50	28	995	12-14
	75	28	990	12-14
	100	52	1000	12-14
Beech	50	25	650	12-14
	75	25	530	12-14
	100	25	535	12-14
Steamed beech	50	25	560	12-14
	75	28	530	12-14
	100	25	550	12-14

The idle (friction) power (P_i) was determined without a knife while the specimens were moving between the feed rubber mat and the machine table according to the actual cutting settings. In a loaded condition the so-called. Total cutting power ($P_{total(\lambda)}$) was determined. This power also includes idle power, so the actual cutting power ($P_{f(\lambda)}$) can be determined as follows:

$$P_{f(\lambda)} = P_{total(\lambda)} - P_i \quad (9)$$

On the pick-up side, the exit speed of the specimens (cutting speed) is measured with the speedometer shown in Fig 6/a. The cutting speed values thus obtained were used in the approximate calculation of the cutting force F_0 . A total of 12 specimens were machined with constant bite ($h=0.1\text{mm}$) and tool cutting angle ($\delta=55^\circ$) at set values of $\lambda = 0^\circ, 10^\circ, 20^\circ, 30^\circ, 40^\circ, 50^\circ, 60^\circ$. The measurements for each set value were repeated three times.

Evaluation of measurement data, determination of cutting power

First, the specific (per unit width) cutting power was determined on spruce, oak, beech, and steamed beech samples as a function of oblique angle (λ) (Fig. 7 to 10).

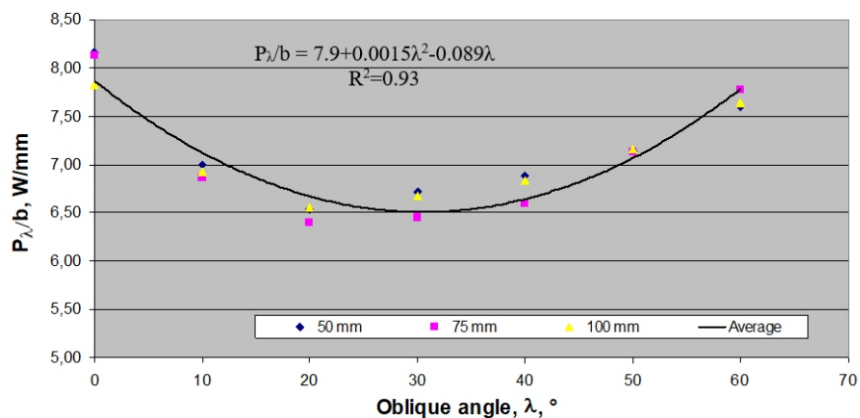


Figure 7. The specific cutting power versus oblique angle on spruce

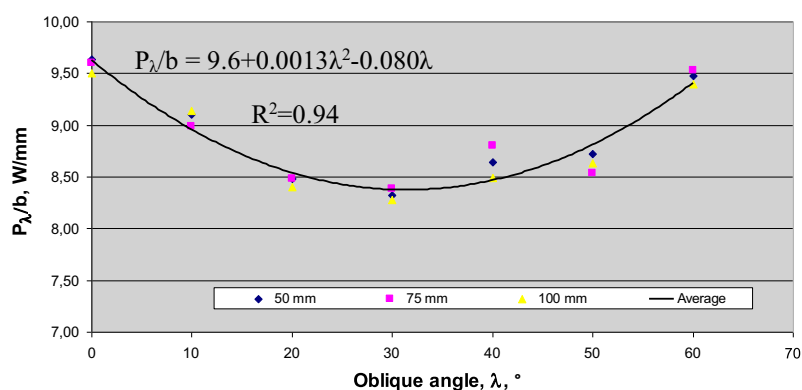


Figure 8. The specific cutting power versus oblique angle on oak

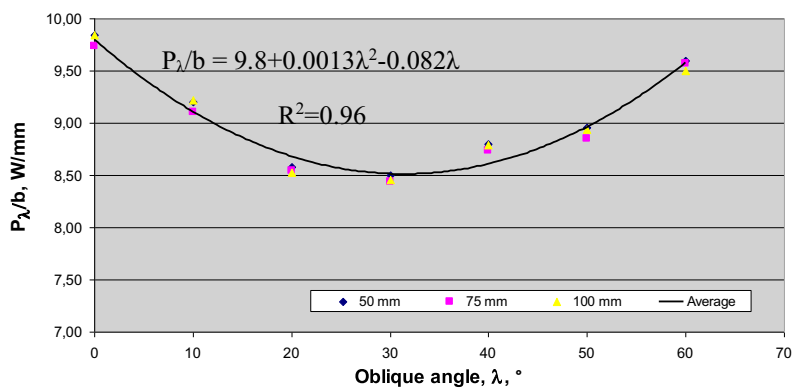


Figure 9. The specific cutting power versus oblique angle on beech

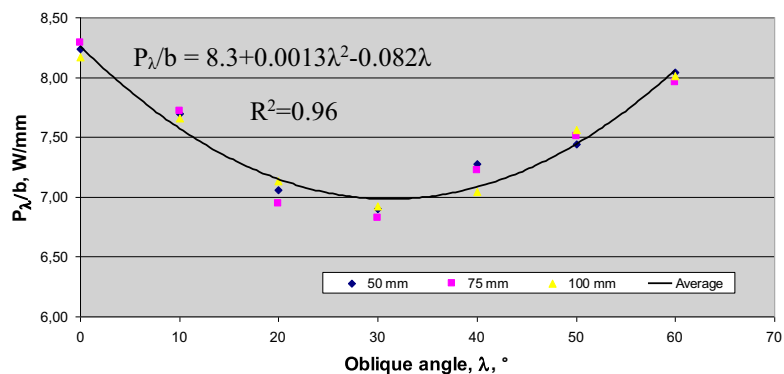


Figure 10. The specific cutting power versus oblique angle on steamed beech

Based on the results, it can be stated that the specific power values differ from tree species to tree species, but they can be represented on a curve with a good approximation within a tree species, as the points are within $\pm 5\%$ of the standard deviation. It can also be seen that the cutting power is directly proportional to the cutting width. The specific cutting performance follows well the difference in strength and density between wood materials. While for spruce, oak and beech the specific values increased in accordance with their mechanical properties, the specific values for steamed beech fell between spruce and oak. One possible explanation for this is that as a result of steaming, the strength values of the wood (e.g., density, modulus of elasticity, etc.) decreased. The curves have minimum in the range $\lambda = 25-35^\circ$ regardless of tree species.

The specific cutting power as a function of the angle λ can be written approximately as follows:

$$\frac{P_\lambda}{b} \cong A + B \cdot \lambda^2 - C \cdot \lambda \quad (10)$$

where A – is the constant depending on the tree species,
 B, C – is the constant depending on the machining parameter.

In our case, the constant values of B and C came to $B \sim 0.0013$ and $C \sim 0.082$ with good approximation. Function fitting was based on the least square method.

The relationship between the relative cutting power (P_λ/P_0) as a function of the angle λ is shown in Figure 11. The vertical axis is dimensionless. The measuring points are within $\pm 5\%$ of the standard deviation of the mean. The curve is still in the minimum range around $\lambda = 25-35^\circ$, regardless of the tree species. Presumably in the range above $\lambda > 60^\circ$, the cutting power P_λ will be higher than the power for perpendicular cutting (P_0).

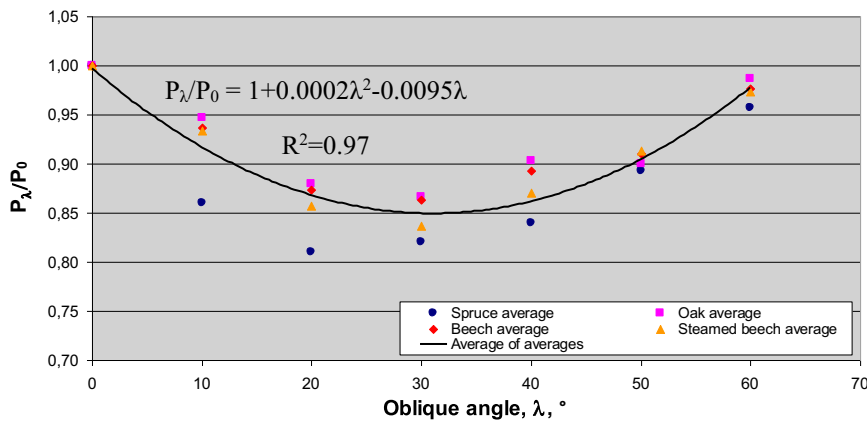


Figure 11. The relative cutting power versus the oblique angle

Approximate determination of cutting force

To requires the knowledge of v_e the exit (cutting) velocity values (v). Of the specimens. The measurements showed that the cutting speed values were constant regardless of the type of wood and the cutting width, and has given a value of $v_e = 0.8$ m/s. This means that the path length machined per unit time is constant, i.e. the power ratio in this case is equal to the work ratio according to equation (7):

$$\frac{P_\lambda}{P_0} = \frac{A_\lambda}{A_0} = \frac{F_\lambda}{F_0 \cdot \cos \lambda} \Rightarrow F_\lambda = \frac{P_\lambda}{P_0} \cdot F_0 \cdot \cos \lambda \quad (11)$$

where F_0 can be approximated by the following relation:

$$F_{(0)} = \frac{P_0 \text{ [W / mm]}}{v_e \text{ [m / s]}}, \text{ N/mm} \quad (12)$$

Knowing F_0, F_λ can already be calculated based on Equation (11). The power specific values for $\lambda = 0^\circ$, for each tree species are shown in Figures 7 to 10 and the P_λ/P_0 values can be determined from Figure 11. The results are shown graphically in Figure 12. A regression line ($R^2 = 0.99$) was fitted to the obtained points, indicated by the dashed line.

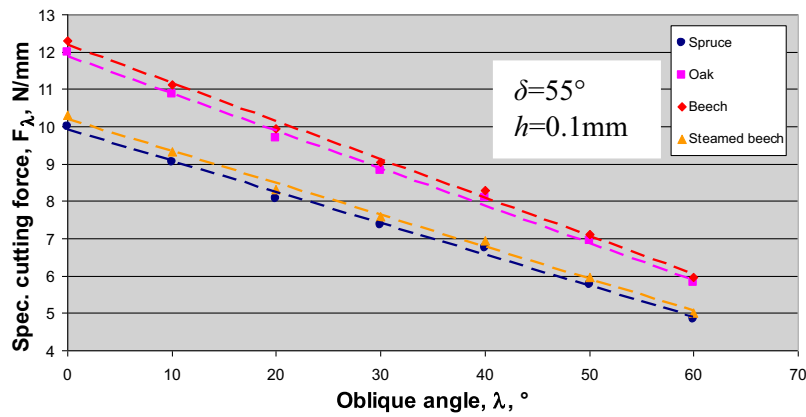


Figure 12. Specific cutting force reduction as a function of the oblique angle

Based on the results, it can be concluded that the specific cutting force decreases linearly with increasing angle λ , but this decrease is limited, since λ can be interpreted in the range of 0-90°. This statement is consistent with the findings in the literature discussed above. It can still be observed that the specific cutting force values follow the difference in strength and density among wood materials. It is noted, however, that these values are only approximate, but fall within the range of magnitude given in the literature.

The specific cutting force can be written according to Figure 12 in the following approximate form:

$$F_{\lambda} = F_0(1 - A \cdot \lambda) \quad (13)$$

where F_0 – is the cutting force at $\lambda = 0^\circ$, N,
 A – is the constant, and in our case $A = 0.009$.

Using Equation (8) to generalize the measurement results, the decrease in the relative cutting force as a function of the relative cutting angle is shown in Fig. 13. The curve can be written in the form of the following similarity equation:

$$\frac{(F_0 - F_{\lambda})}{F_0} = A \left(\frac{(\delta - \delta')}{\delta} \right)^n \quad (14)$$

where A – is the constant, n – is the exponent.

In our case, $A = 0.81$ and $n = 0.45$. The similarity equation can therefore be written in the following general form:

$$\frac{(F_0 - F_{\lambda})}{F_0} = 0.81 \left(\frac{(\delta - \delta')}{\delta} \right)^{0.45} \quad (15)$$

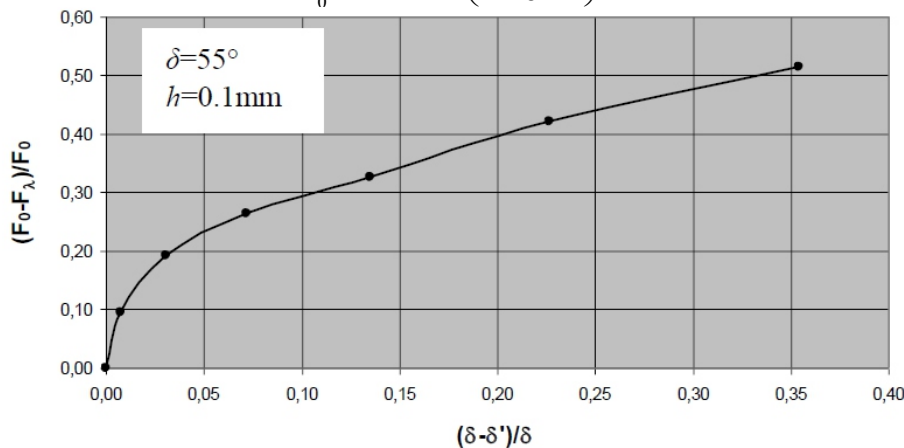


Figure 13. Dimensionless relationship describing force reduction

The axes in Figure 13 are dimensionless, so the approximate power function written on the basis of Equation (15) can be used in general in the experimental range. In order to verify and fine-tune the similarity equation, it is necessary to perform experiments with several measurement parameters. We will address this in the next phase of our research.

Conclusions

Based on the research results, the following general conclusions may be made:

- In slide cutting, the cutting force can more easily be determined indirectly, based on certain theoretical considerations, on the basis of the effective power values of the driving motor. More correct results may be obtained by cutting force measurements direct on the tool.
- The reliability of measurements was confirmed by the fact that the obtained specific cutting force values fell within the literature range.
- The cutting power is directly proportional to the cutting width.
- Cutting power requirement has a minimum in the oblique angle range of 25-35° independently of wood species.
- It is advisable to represent the relative cutting force reduction in dimensionless form (Equation 15). The resulting curve is theoretically general, but this needs to be supported by further experiments.
- The specific cutting force (F_λ) decreases linearly with increasing angle λ .
- The specific cutting force systematically follows the difference in mechanical properties (strength and density) between wood species. Thus, if the wood (spruce) is softer, less cutting force is required to separate a chip of a given thickness compared to harder wood (e.g. beech).
- The experiments were performed with a constant tool cutting angle ($\delta = 55^\circ$) and a constant tool bite ($h = 0.1$ mm), so the obtained results are limited, reflecting only one kind of condition. Therefore, it is important and also our goal to perform additional measurements with different measurement parameters (e.g. cutting angle, chip thickness, cutting speed, main cutting direction..., etc.).
- For some technologies (e.g. veneer production, planing, milling) the issue of the surface quality of the product is important, therefore it is necessary to study the relationship between the surface quality and the λ angle. In the next phase of our research, we will look for an answer to this as well.

References

1. Csanády E., Magoss E. (2013) Mechanics of Wood Machining. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp. 4-22. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-29955-1>
2. Fernando L., Hernández R.E. (2007) Characteristics of sugar maple wood surfaces machined with the fixed-oblique knife pressure-bar cutting system. Wood Sci Technol, 41:17–29. <http://dx.doi.org/10.1007/s00226-006-0074-9>
3. Hernández R.E., Liavé A.M., Koubaa A. (2014) Effects of cutting parameters on cutting forces and surface quality of black spruce cants. Eur. J. Wood Prod. 72:107–116. <http://dx.doi.org/10.1007/s00107-013-0762-8>
4. Huang Y.S. (1994) Cutting force components in orthogonal cutting parallel to the grain (90–0). I. Effects of rake angles. Mokuzai Gakkaishi, 40(10):1134–1140.
5. Jin W., Cai L. (1997) Study on the normal component force in oblique cutting of wood. Holz Roh Werkst, 55:118–120.
6. Kivimaa E. (1950) Cutting force in wood-working. The State Institute for Technical Research, Publication No. 18, Helsinki, S. 32-65.
7. Kirbach E. (1995) Saw performance critical to lumber quality, yield. Wood Technol. 39:22–24.
8. Ozaki S., Fukui H. (1982) Studies on the oblique cutting of wood. I. Cutting forces in cutting parallel and perpendicular to the grain. Mokuzai Gakkaishi, 28:284–294.
9. Ozaki S., Kimura S. (1989) The oblique cutting of wood. V. Splits below the cutting plane and the ratio of shrinkage of the chips in a 90°–90° cutting situation. Mokuzai Gakkaishi, 35:896–904.
10. Sitkei Gy. (1994) A faipari műveletek elmélete. Mezőgazdasági Szaktudás Kiadó, Budapest, pp. 309-323.
11. Sitkei Gy. (1997) On the mechanics of oblique cutting of wood. In: Proceedings of 13th IWMS Vancouver, pp. 469–476.
12. Sitkei Gy. (1986) Mechanics of Agricultural Materials. Elsevier, Amsterdam, pp. 439-457.

13. Sitkei Gy., Horváth M., Gyurácz S., Csanády E., Déry J. (1990) Theorie des Spanens von Holz. Fortschrittbericht No.1. Acta Fac. Ligniensis, Sopron, 33 p.
14. Sitkei Gy. (1983) Fortschritte in der Theorie des Spanens von Holz. Holztechnologie, (2):67–70.
15. Stewart H.A. (1989) Fixed-knife pressure-bar planing method reduces or eliminates subsurface damage. Forest Prod J, 39(7/8):66–70.

© **Zoltán Kocsis** – Associate Professor, H-9400 SOPRON, Bajcsy-Zs. u. 4. Institute of Machinery and Mechatronics, University of Sopron, e-mail: kocsis.zoltan@uni-sopron.hu; **Etele Csanády** – Professor: H-9400 SOPRON, Bajcsy-Zs. u. 4. Institute of Machinery and Mechatronics, University of Sopron, Sopron, e-mail: csanady.etele@uni-sopron.hu; **Gábor Németh** – Associate Professor; H-9400 SOPRON, Bajcsy-Zs. u. 4. Institute of Machinery and Mechatronics, University of Sopron, Sopron, e-mail: nemeth.gabor@uni-sopron.hu.

УДК 674.047.3

ИССЛЕДОВАНИЕ СУШКИ ДРЕВЕСИНЫ ДУБА ТРЕХСТУПЕНЧАТЫМИ РЕЖИМАМИ

А.Г. Гороховский, Е.Е. Шишкина, В.В. Савина, А.С. Агафонов

Качественная сушка древесины твердолиственных пород представляет собой достаточно сложную проблему для производителей. В России из наиболее распространенных твердолиственных пород дуб является, по-видимому, самой трудно высушиваемой. В настоящей работе приведены результаты теоретических (компьютерное моделирование) и экспериментальных исследований процесса сушки пиломатериалов древесины дуба нормативными трехступенчатыми режимами. Результаты исследований показали достаточно близкое совпадение данных вычислительного и натурного эксперимента. Однако качество сушки древесины дуба трехступенчатыми режимами является достаточно средним (в пределах III категории качества), что не позволяет рекомендовать данные нормативные режимы для сушки древесины дуба.

Ключевые слова: древесина дуба, режимы сушки пиломатериалов, категории качества сушки, вычислительный эксперимент, компьютерное моделирование

Введение

Сушка древесины является важнейшей операцией первичного облагораживания древесины. Некачественная или недостаточная сушка древесины неизбежно влечет за собой деформацию, коробление, трещины и т.п. Особо это касается так называемых трудносохнущих пород, к которым относится древесина лиственницы, а также твердолиственных пород: дуба, ясеня, бука и некоторых других. Древесина твердолиственных пород, а в особенности дуба, обладает весьма низкой влажностью [1], что, безусловно, в первую очередь определяет длительность процесса сушки.

В деревообработке РФ до настоящего времени находит применение система трехступенчатых режимов сушки, разработанная в СССР еще в 50 – 80-х годах XX века [2, 3], отличающаяся, с одной стороны, простотой, а с другой универсальностью, то есть применимостью для различных случаев сушки. Настоящее исследование посвящено определению практической пригодности данной системы режимов для сушки древесины дуба с учетом современных требований.

Методы и материалы

Эксперимент проводился в 2 этапа:

1. Вычислительный эксперимент;
2. Опытные сушки пиломатериалов.

В качестве материала подвергаемого сушке использованы доски породы дуб сечением 40×150 мм.

Вычислительный эксперимент основан на решении системы дифференциальных уравнений тепломассопереноса [1, 4-9].

Система дифференциальных уравнений тепломассопереноса для низкотемпературной конвективной сушки записывается как:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a \nabla^2 t + \frac{\varepsilon \cdot r_{\phi} \cdot a_m}{c} \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} = a_m \nabla^2 u + a_m \delta \nabla^2 t, \quad (2)$$

При начальных, граничных условиях III рода и условиях симметрии для случая сушки доски (прямоугольный параллелепипед).

$$t(x_0, 0) = f(x), \quad (3)$$

$$u(x, 0) = \phi(x), \quad (4)$$

$$-\lambda \frac{\partial t(R, \tau)}{\partial x} + \alpha [t_c - t(R, \tau)] - (1 - \varepsilon) \rho \delta \alpha_m [u(R, \tau) - u_p] = 0 \quad (5)$$

$$a_m \frac{\partial u(R, \tau)}{\partial x} + a_m \delta \frac{\partial t(R, \tau)}{\partial x} + \alpha_m [u(R, \tau) - u_p] = 0 \quad (6)$$

$$\frac{\partial t(0, \tau)}{\partial x} = \frac{\partial u(0, \tau)}{\partial x} = 0 \quad (7)$$

где t – температура;

u – влажность древесины;

x – координата в направлении толщины досок, м;

τ – время, с;

a – коэффициент температуропроводности древесины, м²/с;

a_m – коэффициент влагопроводности древесины, м²/с;

c – теплоёмкость древесины, Дж/(кг·град К);

δ – термоградиентный коэффициент;

λ – коэффициент теплопроводности древесины, Вт/(м²·град);

α – коэффициент теплообмена древесины, Вт/(м·град);

ε – критерий фазового превращения;

ρ – базисная плотность древесины, кг/м³;

R – половина толщины доски, м;

t_c – температура обрабатывающей среды, °С;

r_{ϕ} – энергия фазового перехода (испарения), Дж/кг;

u_p – равновесная влажность древесины.

Для решения подобной системы была разработана специальная программа в ВС Mathcad [6, 10]. Подробная методика проведения вычислительного эксперимента и представления его результатов приведена в [6].

Параметры исследуемых режимов сушки соответствуют руководящим техническим материалам по технологии камерной сушки древесины (РТМ) [3] и приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры режимов сушки [3]

Режим (по РТМ [3])	Средняя влажность древесины, %	Параметры режима		
		$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta t, ^\circ\text{C}$	ϕ
6-Б (Н)	> 30	57	3	0,85
	30-20	61	6	0,74
	< 20	77	22	0,34
5-В (Ф)	> 30	63	4	0,82
	30-20	67	7	0,71
	< 20	83	24	0,32

Опытные сушки проводились на полупромышленной камере УралНИИПДрев [5] с использованием режима 6-Б.

Результаты

Основные результаты вычислительного эксперимента приведены в таблице 2, а их графическая интерпретация на рисунках 1- 4.

Таблица 2 – Основные результаты вычислительного эксперимента

Показатели эффективности и качества сушки	Режимы сушки пиломатериалов	
	Трехступенчатый нормальный	Трехступенчатый форсированный
Продолжительность сушки до конечной влажности $W_k=10\%$, час	485	389
Продолжительность сушки до конечной влажности $W_k=7\%$, час	645	497
Перепад влажности по толщине доски, S_t , %	3,8	4,9
Среднее квадратическое отклонение влажности, S_w , %	4,7	4,7
Минимальное значение критерия безопасности режима, B_{min}	1,417	1,445

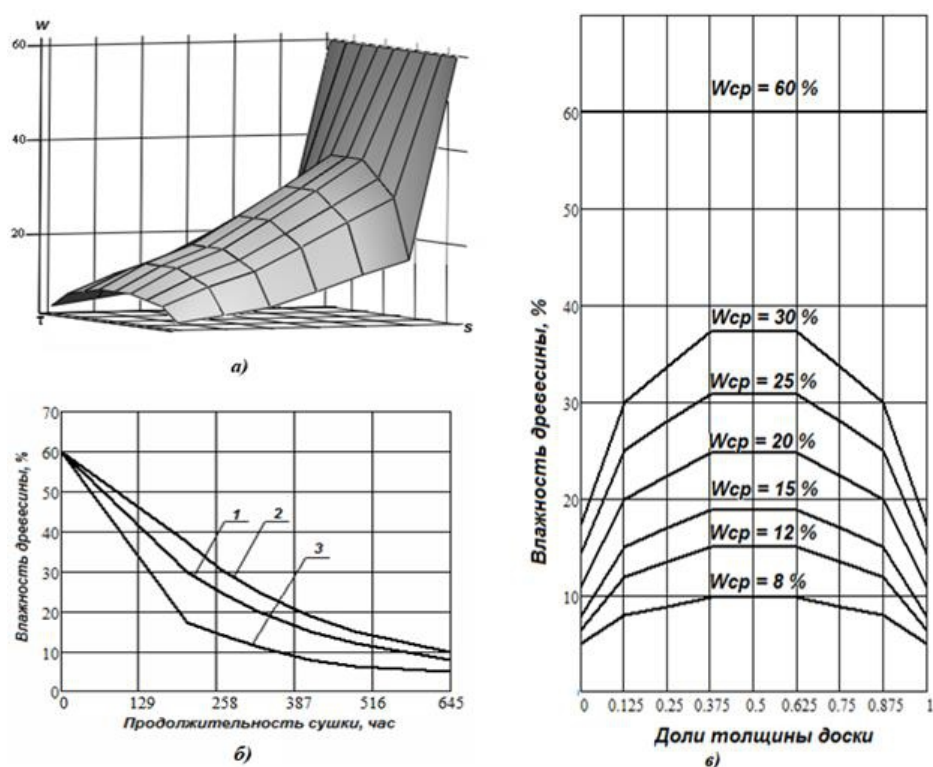


Рис. 1. Процесс сушки пиломатериала дуба (нормальный режим): а) Распределение влажности древесины в пространстве параметров времени и толщины доски; б) Изменение влажности древесины во времени (1 – средняя влажность, 2 – внутренние слои, 3 – наружные слои); в) Распределение влажности древесины по толщине доски (для различной величины средней влажности)

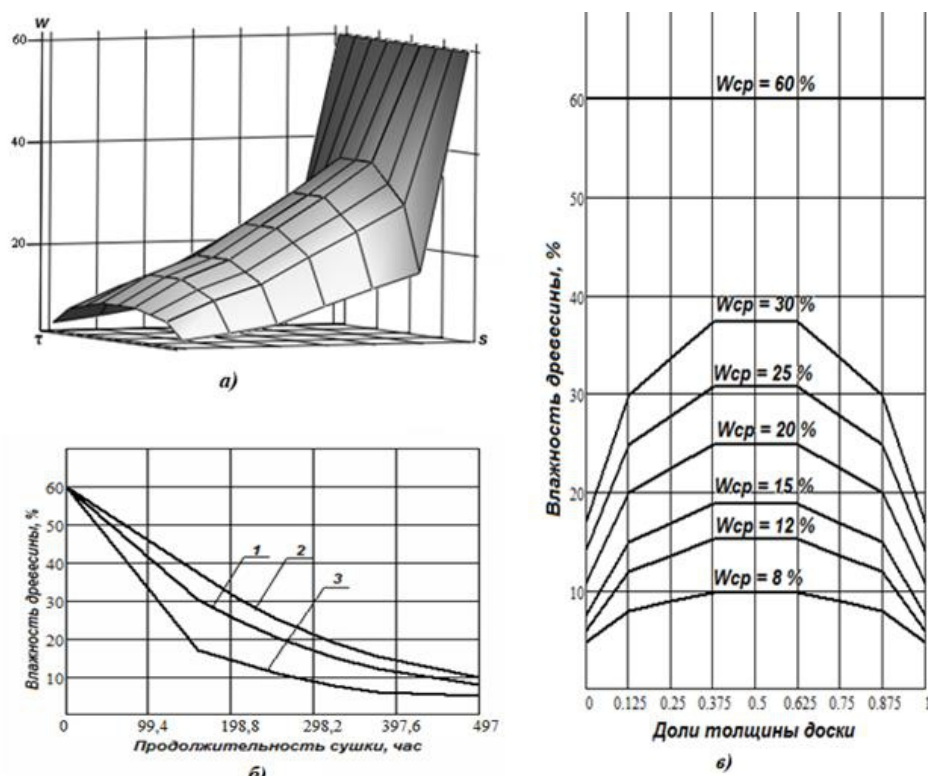


Рис. 2 Процесс сушки пиломатериала дуба (форсированный режим): а) Распределение влажности древесины в пространстве параметров времени и толщины доски; б) Изменение влажности древесины во времени (1 – средняя влажность, 2 – внутренние слои, 3 – наружные слои); в) Распределение влажности древесины по толщине доски (для различной величины средней влажности)

Результаты опытных сушек приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты опытных сушек нормативными режимами

Режим сушек	Количество сушек	Выходные параметры процесса*					
		Продолжительность сушки		Среднеквадратическое отклонение влажности		Расход энергии на сушку	
		T_{cp} , час	S_T	S_{cp} , %	S_s , %	N_{cp} , ГДж/м ³	S_N , ГДж/м ³
6 – Б	8	620	18,3	2,67	0,53	6,1	0,56

Примечания:

1. Температура на III ступени режима была 80 °С.
2. Внутренние напряжения во всех сушках соответствовали II категории качества сушки.
3. (*) – средние значения.
4. Влаготеплообработка не проводилась.

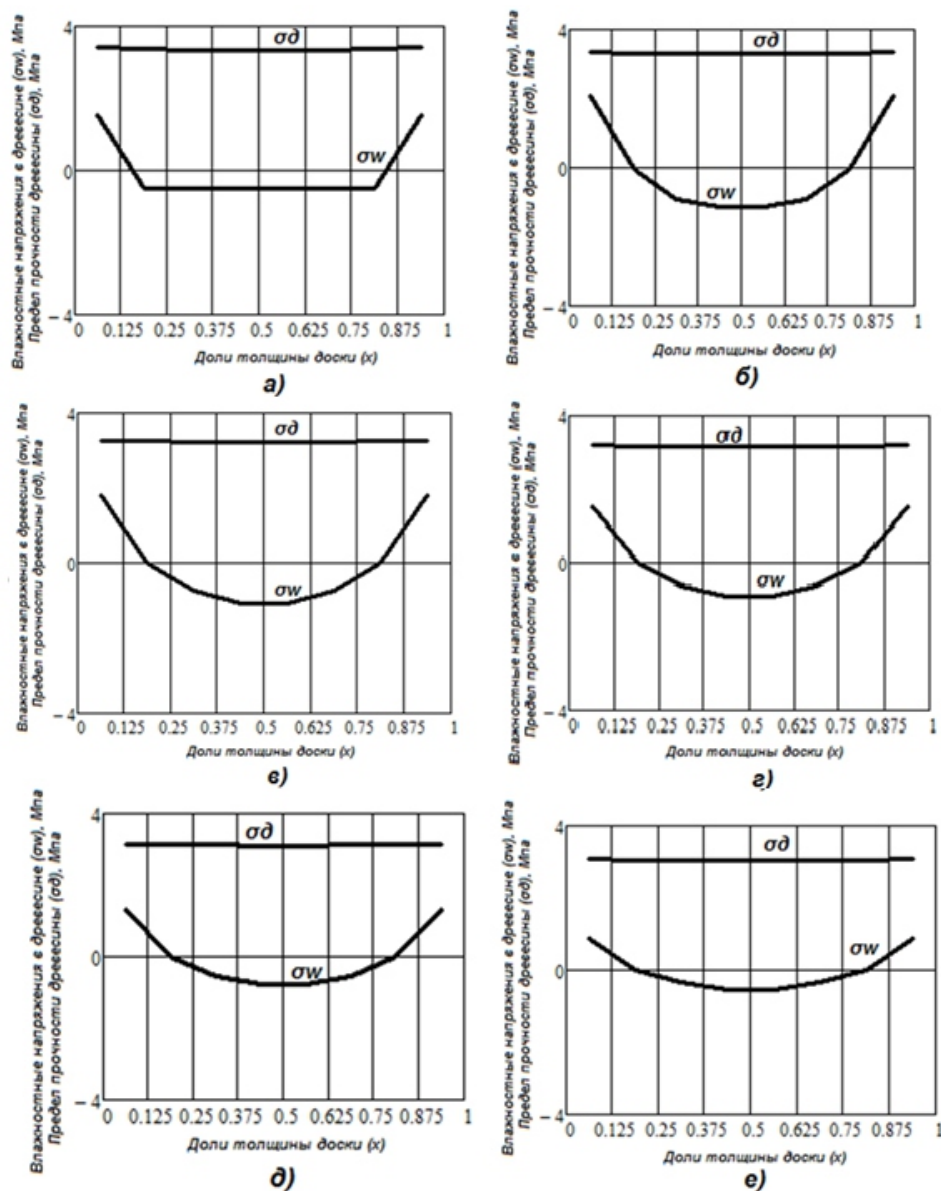


Рис. 3 Развитие внутренних напряжений в древесине при сушке пиломатериалов дуба сечением 40х150 мм (нормальный режим): а) средняя влажность древесины $W_{cp} = 30\%$; б) средняя влажность древесины $W_{cp} = 25\%$; в) средняя влажность древесины $W_{cp} = 20\%$; г) средняя влажность древесины $W_{cp} = 15\%$; д) средняя влажность древесины $W_{cp} = 10\%$; е) средняя влажность древесины $W_{cp} = 7\%$

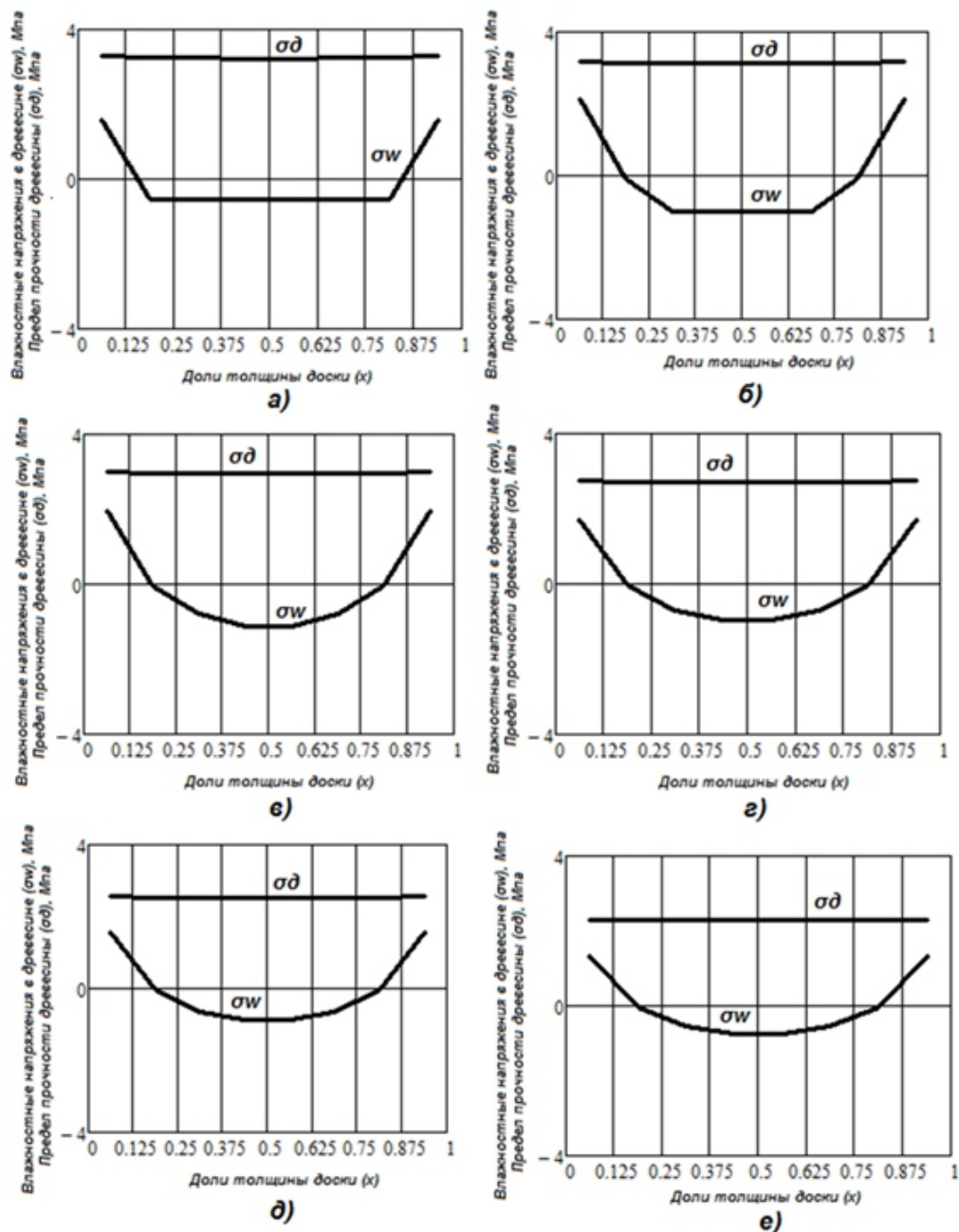


Рис. 4 Развитие внутренних напряжений в древесине при сушке пиломатериалов дуба сечением 40x150 мм (форсированный режим): а) средняя влажность древесины $W_{ср} = 30\%$; б) средняя влажность древесины $W_{ср} = 25\%$; в) средняя влажность древесины $W_{ср} = 20\%$; г) средняя влажность древесины $W_{ср} = 15\%$; д) средняя влажность древесины $W_{ср} = 10\%$; е) средняя влажность древесины $W_{ср} = 7\%$

Заключение

1. Трехступенчатые режимы обеспечивают достаточно высокую интенсивность сушки пиломатериалов из древесины дуба при сохранении целостности древесины как в процессе сушки, так и после ее окончания.
2. Наблюдается достаточно близкое совпадение данных вычислительного и натурного эксперимента.
3. Нормативные режимы сушки древесины твердолиственных пород в частности дуба (без применения влаготеплообработок и кондиционирующей обработки) могут обеспечивать качество сушки не выше III категории качества. Применение влаготеплообработки снижает внутренние напряжения в древесине, но не позволяет получить приемлемые величины перепада влажности древесины по толщине доски. Это связано с тем, что ступенчатое изменение величины основных параметров режима приводит к нарушениям в соотношении между внутренним и внешним влагообменом древесины [6].

4. Без корректировки данные режимы не могут быть рекомендованы для использования в производстве.

Литература

1. Шубин Г.С. Сушка и тепловая обработка древесины. М.: Лесн. пром-сть, 1990. 336 с.
2. ГОСТ 19773-74. Пиломатериалы хвойных и лиственных пород. Режимы сушки в камерах периодического действия. Типовые технологические процессы// Пиломатериалы. Заготовки. Деревянные детали. М.: Изд-во стандартов, 1979.
3. Руководящие технические материалы по технологии камерной сушки древесины. Архангельск: ЦНИИМОД, 1985. 144 с.
4. Лыков А.В., Михайлов Ю.А. Теория тепло- и массопереноса. М.: Госэнергоиздат, 1963. 535 с.
5. Гороховский А.Г. Технология сушки пиломатериалов на основе моделирования и оптимизации процессов тепломассопереноса в древесине: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Екатеринбург: УГЛТУ, 2008. 40 с.
6. Шишкина Е.Е. Энергосберегающая технология конвективной сушки пиломатериалов на основе управляемого влагопереноса в древесине: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Екатеринбург: УГЛТУ. 2016. 40 с.
7. Гороховский А.Г., Шишкина Е.Е. Анализ динамики процессов сушки древесины с применением вычислительной среды Mathcad – 12 // Деревообрабатывающая промышленность, 2007. № 5. С. 18 – 20.
8. Гороховский А.Г., Шишкина Е.Е. Исследование процессов тепломассообмена при конвективной сушке древесины с применением вычислительной среды MATHCAD-12 // Труды II международного евразийского симпозиума «Деревообработка: технологии, оборудование, менеджмент XXI века». Екатеринбург, УГЛТУ, 2007. С. 102 – 106.
9. Гороховский А.Г., Шишкина Е.Е. Исследование процессов тепломассообмена при конвективной сушке древесины с применением вычислительной среды Mathcad – 12 // Материалы V Международной научно-практической конференции «Первичная обработка древесины», СПб: СПбЛТА, 2008. С. 71–77.
10. Алексеев Е.Р., Чеснокова О.В. Mathcad – 12. М.: NT Press, 2005. 345 с.

©**Гороховский А.Г.** – д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой управления в технических системах и инновационных технологий, ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет» (ФГБОУ ВО «УГЛТУ»), e-mail: goralegr@yandex.ru; **Шишкина Е.Е.** – д-р техн. наук, доцент, профессор кафедры управления в технических системах и инновационных технологий, ФГБОУ ВО «УГЛТУ», e-mail: elenashishkina@yandex.ru; **Савина В.В.** – аспирант кафедры управления в технических системах и инновационных технологий ФГБОУ ВО «УГЛТУ»; **Агафонов А.С.** – аспирант кафедры управления в технических системах и инновационных технологий ФГБОУ ВО «УГЛТУ».

UDC 674.047.3

STUDY OF OAK WOOD DRYING IN THREE-STEP MODES

A.G. Gorokhovskiy, E.E. Shishkina, V.V. Savina, A.S. Agafonov

High-quality drying of hardwood timber is a rather difficult problem for manufacturers. In Russia, of the most common hardwood species, oak is probably the most difficult to dry. This paper presents the results of theoretical (computer modeling) and experimental studies of the process of drying oak lumber by standard three-stage modes. The research results showed a fairly close coincidence of the computational and natural experiment data. However, the quality of drying oak wood with three-stage modes is quite average (within the III category of quality), which does not allow recommending these normative modes for drying oak wood.

Keywords: oak wood, lumber drying modes, drying quality categories, computational experiment, computer simulation

References

1. Shubin G.S. [Drying and heat treatment of wood] M.: Lesnaya promyshlennost' [Moscow: Forest Industry], 1990. 336 p. (InRuss.).

2. GOST 19773-74. [Coniferous and deciduous sawn timber. Drying modes in batch chambers. Typical technological processes] Pilomaterialy. Zagotovki. Derevyannyye detali [Lumber. Blanks. Wooden parts] М.: Izdatel'stvo standartov [Publishing house of standards] 1979. (InRuss.).
3. [Guiding technical materials on the technology of chamber drying of wood] Arkhangel'sk: TsNIIMOD, 1985. 144 p. (InRuss.).
4. Lykov A.V., Mikhailov Yu.A. [Theory of heat and mass transfer] Moscow: Gosenergoizdat, 1963. 535 p. (InRuss.).
5. Gorokhovskiy A.G. [Lumber drying technology based on modeling and optimization of heat and mass transfer processes in wood]: author. dis. ... Dr. Tech. sciences. Ekaterinburg: UGLTU, 2008. 40 p. (InRuss.).
6. Shishkina Ye.Ye. [Energy-saving technology of convective drying of sawn timber based on controlled moisture transfer in wood]: author. dis. ... Dr. Tech. sciences. Yekaterinburg: UGLTU, 2016. 40 p. (InRuss.).
7. Gorokhovskiy A.G., Shishkina Ye.Ye. [Analysis of the dynamics of wood drying processes using the computing environment Mathcad – 12] Derevoobrabatyvayushchaya promyshlennost' [Woodworking industry] 2007. No. 5. pp. 18–20. (InRuss.).
8. Gorokhovskiy A.G., Shishkina Ye.Ye. [Investigation of heat and mass transfer processes during convective drying of wood using the MATHCAD-12 computing environment] Trudy II mezhdunarodnogo yevraziyskogo simpoziuma «Derevoobrabotka: tekhnologii, oborudovaniye, menedzhment XXI veka» [Proceedings of the II International Eurasian Symposium "Woodworking: Technologies, Equipment, Management of the XXI Century"] Yekaterinburg: USFEU, 2007. pp. 102–106. (InRuss.).
9. Gorokhovskiy A.G., Shishkina Ye.Ye. [Investigation of heat and mass transfer processes during convective drying of wood using the computing environment Mathcad – 12] Materialy V Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii «Pervichnaya obrabotka drevesiny» [Materials of the V International scientific-practical conference "Primary wood processing"] St. Petersburg: SPbLTA, 2008. pp. 71–77. (InRuss.).
10. Alekseev E.R., Chesnokova O.V. Mathcad - 12. Moscow: NT Press, 2005. 345 p. (InRuss.).

©**Gorokhovskiy A.G.** – Grand PhD in Engineering sciences, Professor of the Department of Management in Technical Systems and Innovative Technologies, Ural State Forestry University (USFU), e-mail: goralegr@yandex.ru; **Shishkina E.E.** – Grand PhD in Engineering sciences, Professor of the Department of Management in Technical Systems and Innovative Technologies, USFU, e-mail: elenashishkina@yandex.ru; **Savina V.V.** – Postgraduate student of the Department of Management in Technical Systems and Innovative Technologies, USFU; **Agafonov A.S.** – Postgraduate student of the Department of Management in Technical Systems and Innovative Technologies, USFU.

УДК 674.07

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ БЛЕСКОМЕР ДЛЯ ОЦЕНКИ БЛЕСКА ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИЗДЕЛИЯХ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ

К.А. Башкирова, М.В. Газеев, В. А. Шатров, И.В. Яцун

Разработан новый фотоэлектрический блескомер, приведена его принципиальная схема, содержатся методические положения проведения экспериментов, приводится обработка результатов измерения разработанным прибором и ФБ-2, а также статистическая обработка этих результатов. Сделаны выводы о преимуществе и возможности применения нового фотоэлектрического блескомера.

Ключевые слова: Защитно-декоративное покрытие, блескомер, блеск, определение блеска покрытия

Введение

Декоративность защитно-декоративного покрытия (ЗДП) на изделиях из древесины и древесных материалах характеризуют такие показатели, как цвет, фактура, степень блеска, прозрачность.

В технологии формирования ЗДП возможны следующие дефекты: неравномерность по толщине, неравномерность внешней поверхности, наличие включений, неравномерная или недостаточная степень блеска, малая механическая прочность и др. Для оценки блеска ЗДП применяют специальные устройства – блескомеры. В соответствии с существующей нормативной документацией в РФ основным

устройством оценки блеска является фотоэлектрический блескомер ФБ-2. В настоящее время в связи с развитием уровня техники и технологий данный прибор является морально и физически устаревшим устройством.

В процессе изучения разработанности темы установлено, что проблемами оценки блеска ЗДП занимались Рыбин Б.М., Завражнова И.А..

Исследование и оценка блеска ЗДП является актуальным ввиду того, что блеск оказывает одну из основных эстетических составляющих в восприятии изделий из древесины.

На базе кафедры Механической обработки древесины и производственной безопасности УГЛТУ разработан новый фотоэлектрический блескомер, отличающийся от ФБ-2 следующими характеристиками:

1. Применены современные комплектующие, которые размещены в одном корпусе, делая его конструкцию более компактной, простой в настройке и мобильной.
2. Не требуется постоянное тарирования.
3. Не требователен к перепадам температуры.
4. Возможность автоматизации расчетов в Visual studio 13 C++ с последующей статистической обработкой результатов измерения.
5. Высокая ремонтпригодность и повторяемость конструкции.

Описание нового фотоэлектрического блескомера

Устройство состоит из корпуса, в котором размещены два тубуса с оптическими элементами, установленные под углом 90° друг к другу, источника света, расположенный за одним из оптических элементов, фотоприемник, расположенный за другим оптическим элементом, средство измерения, отличающееся тем, что устройство содержит дополнительный фотоприемник, расположенный под углом 90° к условной нижней поверхности корпуса устройства, причем, источник света соединен с блоком управления. Средство измерения содержит микроконтроллер, входы которого соединены с выходами фотоприемников, один выход с микроконтроллера соединен с дисплеем, другой выход с микроконтроллера соединен с входом блоком управления источника света, причем микроконтроллер имеет выход для подключения компьютера, устройство дополнительно снабжено источником питания.

Принципиальная схема разработанного фотоэлектрического блескомера показана на рисунке 1.

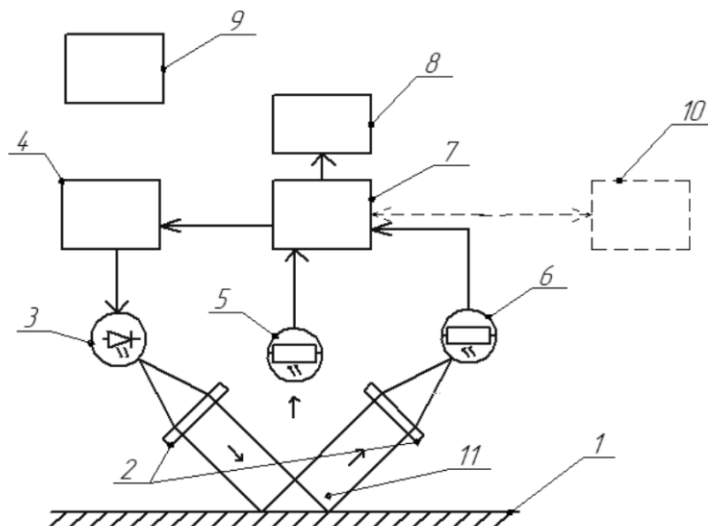


Рис. 1. Принципиальная схема разработанного фотоэлектрического блескомера, где 1 – поверхность образца, 2 – оптическая система, 3 – светодиод, 4 – блок управление питанием светодиода, 5 – фоторезистор для измерения диффузной составляющей, 6 – фоторезистор для измерение зеркальной составляющей, 7 – микроконтроллер с АЦП, 8 – дисплей, 9 – блок питания, 10 – персональный компьютер, 11 – световой поток.

Разработанный блескомер изображен на рисунке 2.

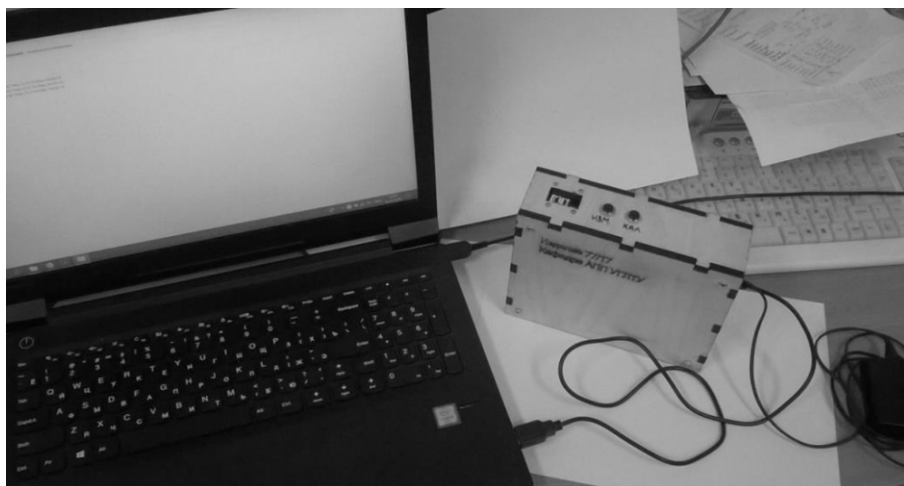


Рис. 2 Фотоэлектрический блескомер

Проведение эксперимента и обработка результатов

Исследование образцов на ФБ-2 и заявляемом устройстве, обработка результатов производились в соответствии с ГОСТ 896-69 «Материалы лакокрасочные. Фотоэлектрический метод определения блеска» и методическим указаниям Карякиной М.И. «Лабораторный практикум по техническому анализу и контролю производств лакокрасочных материалов и покрытий».

Для разработанного блескомера, в связи с особенностями прибора, используется модификация той же методики и содержит следующие пункты:

1. Перед измерением образец протирают сухой мягкой фланелью.
2. Измерения производятся на ровной, горизонтальной поверхности.
3. Перед началом работы прибор калибруется.

3.1 Блескомер ставится на пластинку ультрафиолетового стекла УФС -1, производится калибровочное измерение для зеркального отражения.

3.2 Блескомер ставится на пластинку увиолевого (ультрафиолетового) стекла УФС-1, производится калибровочное измерение для диффузного отражения (близны).

4. Измерение образцов проводят на расстоянии не менее 10-15 мм от края образца, и вдоль текстурного рисунка волокон дерева.

5. Количество измерений должно быть не менее 15, из них которых 5 для зеркальной составляющей и 15 для диффузной составляющей. Прибор позволяет измерять обе составляющие сразу.

6. Обработка результатов полученных в п.5.

Блеск покрытия R вычисляют по формуле 1:

$$R = R_m - 0,15 \times D \quad (1)$$

где R_m – среднее арифметическое зеркального отражения по формуле 2,

D – среднее арифметическое диффузного отражения по формуле 3.

$$R_m = \frac{\sum_{i=1}^5 R_{m_i}}{5} \quad (2)$$

$$D = \frac{\sum_{i=1}^{15} D_{m_i}}{15} \quad (3)$$

7. При подключении прибора через USB кабель к компьютеру с программой логирования, разработанной в среде Visual Studio 13 C++, результат измерения будут производиться автоматически (после нажатия на кнопку прибора), вычисляться по формулам 2.1, 2.2, 2.3 и отображаться на мониторе ПК.

Для проведения расчетов выбираются эталонные образцы, их характеристики приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Эталонные образцы ЗДП.

№ образца	W1	W2	W3	W4	W5	W6	W7	W8	W9
Обозначение	Грунт НЦ-218. Лак УР.П.ЗП.М.9.ВС.	Лак ПЭ-246.1.П.ЗП.ВГ.6.ВС	Грунт НЦ-140. Лак УР.П.ЗП.М.6.ВС.	Лак НЦ-218.1.П.ЗП.ГЛ.3.С	Лак ВД-АК.1.П.ЗП.ГЛ.8.С	Лак НЦ-243.1.П.ЗП.М.3.С	Лак ПЭ-265.1.П.ЗП.ВГ.6.С Морилка - Махотон	Лак ПЭ-265.1.П.ЗП.ВГ.9.С Морилка - Махотон	Лак ПЭ-53225-7/0000.1.П.ЗП.М.9.С

Результаты измерений представлены на рисунках 3, 4 и 5.

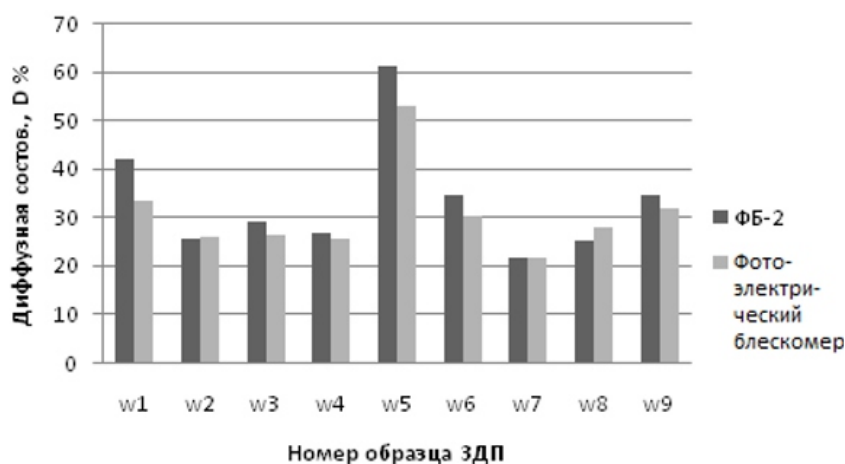


Рис. 3. Значения диффузной составляющей на образцах

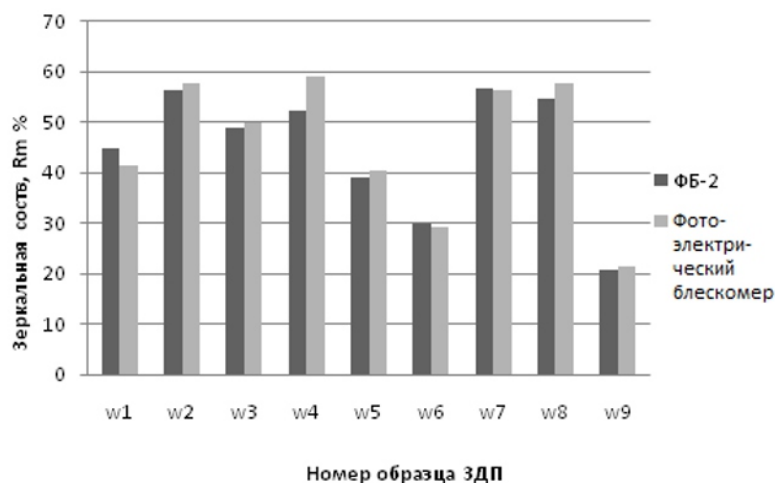


Рис. 4. Значения зеркальной составляющей на образцах

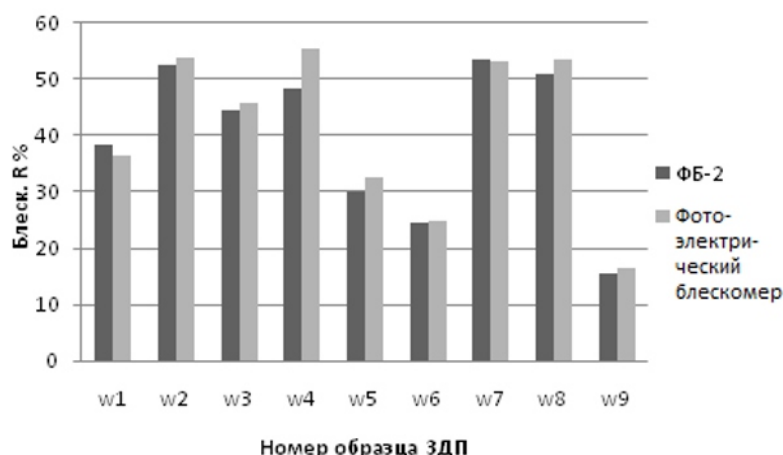


Рис. 5. Значения блеска на образцах

Разница измерения блеска ЗДП представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Разница измерения блеска на образцах с ЗДП

№ образца	W1	W2	W3	W4	W5	W6	W7	W8	W9
R ФБ-2	38,5	52,54	44,66	48,37	30,02	24,63	53,55	50,81	15,6
R разработанный блескомер	36,32	53,96	45,84	55,4	32,56	24,8	53,24	53,61	16,57
ΔR	2,18	-1,42	-1,18	-7,03	-2,54	-0,17	0,31	-2,8	-0,97

По результатам оценки блеска эталонных образцов разработанным прибором и ФБ-2 делаются основные выводы:

1. На одном образце из всех разница измерения блеска составляет 7 %, а на других не превышает 3%, это может быть связано с недостатком оптической системы (искажением линз), т.к. покрытие имеет достаточно пористую структуру и непараллельные лучи отражённого света могут детектироваться фотоприёмником.

2. Полученные показатели отклонения в 3 % (7 %) можно условно пренебречь для дальнейших исследований и применения прибора по его назначению.

Заключение

1. Выполнен анализ существующих устройств для измерения блеска ЗДП, их характеристики, на основе которого был выбран фотоэлектрический блескомер ФБ-2 как основа для разработки нового фотоэлектрического блескомера. Рассмотрены принципы его работы. Проанализировано его недостатки и поставлены основные задачи для разработки нового устройства.

2. В результате разработки прибора была использована методика оценки блеска защитно-декоративных покрытий М.И. Карякиной, которая была описана в среде Visual studio 13 C++, для автоматизации расчетов, и возможности последующей статистической обработки результатов измерения.

3. Для оценки блеска по диффузной, зеркальной и общей составляющей были отобраны образцы эталонных покрытий и выполнена оценка их блеска по методике М.И. Карякиной.

4. Разработана конструкция современного устройства фотоэлектрического блескомера, отличающего от ФБ-2 тем, что применены современные комплектующие, которые размещены в одном корпусе, делая его конструкцию более компактной, простой в настройке и мобильной. Разработанный прибор не требует постоянного тарирования и нетребователен к перепадам температуры.

5. В результате оценки блеска эталонных образцов ЗДП приборами, разница между их показателями составила 3 %, что можно принять как допустимую ошибку измерения, что позволяет нам рекомендовать разработанный фотоэлектрический блескомер к применению.

Литература

1. Карякина М.И., Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий: учеб. пособие для вузов. М.: Химия, 1977. – 235 с.
2. Карякина М.И., Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. М.: Химия, 1988- 272 с.
3. ГОСТ 896-69. Материалы лакокрасочные. Фотоэлектрический метод определения блеска. Введ.1970-01-01. М, 4 с.
4. Онегин В.И., Е.В. Жуков Технология защитно-декоративных покрытий древесины и древесных материалов: учеб. пособие для вузов М.: Экология, 1993. – 300 с.
5. Шатров В. А., М.В. Газеев, Устройство оценки блеска защитно-декоративных покрытий древесины и древесных материалов //Материалы XIV Всероссийской научно-технической конференции студентов и аспирантов и конкурса по программе «Умник». – УГЛТУ, 2018. – С. 143-146.

©**Башкирова К.А.** – магистрант кафедры механической обработки древесины и производственной безопасности, ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет» (ФГБОУ ВО «УГЛТУ»), e-mail: karinagumbert90@gmail.com; **Газеев М.В.** – д-р техн. наук, доцент, профессор кафедры механической обработки древесины и производственной безопасности, ФГБОУ ВО «УГЛТУ», e-mail: gazeev_m@list.ru; **Шатров В.А.** – заведующий лабораторным комплексом №3, ФГБОУ ВО «УГЛТУ»; **Яцун И.В.** – д-р техн. наук, доцент, профессор кафедры управления в технических системах и инновационных технологий, ФГБОУ ВО «УГЛТУ».

UDC 674.07

PHOTOELECTRIC GLOSS METER OF PAINT COATINGS FOR WOOD

K.A. Bashkirova, M.V. Gazeev, V. A. Shatrov

A new photoelectric gloss meter has been developed, its schematic diagram is presented, methodological provisions for conducting experiments are contained, the measurement results are processed by the developed device and FB-2, as well as statistical processing of these results. Conclusions are made about the advantage and possibility of using the new photoelectric gloss meter.

Keywords: gloss meter, gloss, determination of the gloss of the coat, paint coatings for wood.

References

1. Karyakina M.I., [Laboratory workshop on testing paints and varnishes and coatings: textbook. manual for universities]. Moscow: Chemistry, 1977,p. 235. (InRuss.).
2. Karyakina M.I., [Testing of paints and varnishes and coatings.] Moscow: Chemistry, 1988, p. 272. (InRuss.).
3. GOST 896-69. [Paints and varnishes. Photoelectric method for determining gloss.] Introduced. 1970-01-01. Moscow,p. 4. (InRuss.).
4. Onegin V.I., Zhukov E.V., [Technology of protective and decorative coatings of wood and wood materials: textbook. manual for universities], Moscow.: Ecology, 1993. p. 300. (InRuss.).
5. Shatrov V.A., M.V. Gazeev, [The device for assessing the gloss of protective and decorative coatings of wood and wood materials] // Materials of the XIV All-Russian Scientific and Technical Conference of Students and Postgraduates and the Competition for the "UMNIK" program. - USFEU, 2018 ,pp.143-146. (InRuss.).

©**Bashkirova K.A.** – Master student of the Department of Mechanical Wood Processing and Industrial Safety, Ural State Forest Engineering University (USFU), e-mail: karinagumbert90@gmail.com; **Gazeev M.V.** – Grand PhD in Engineering sciences, Professor of the Department of Mechanical Wood Processing and Industrial Safety, USFU, e-mail: gazeev_m@list.ru; **Shatrov V.A.** – Head of laboratory complex № 3, USFU; **Yatsun I.V.** – Grand PhD in Engineering sciences, Professor of the Department of Mechanical Wood Processing and Industrial Safety, USFU.

УДК 674.02

ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ВИДОВ ПРОДУКЦИИ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ МЯГКИХ ЛИСТВЕННЫХ ПОРОД ПРИ ОЦЕНКЕ ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

А.А. Лукаш, Н.П. Лукутцова, Н.П. Малышева, О.Н. Чернышев

В статье рассмотрены вопросы анализа эксплуатационных показателей производстве новых видов продукции из древесины мягких лиственных пород. Как известно, стратегия развития лесного комплекса Российской Федерации до 2030 года нацеливает на инновационное и эффективное использования древесины. Инновационный путь развития предполагает создание новых древесных материалов с эксплуатационными показателями, превосходящих свойства аналогичных существующих материалов. Комплексное использование лесных ресурсов обеспечивается более широкое вовлечение малоиспользуемой в настоящее время древесины мягких лиственных пород, переработку лесоматериалов с ядровой гнилью и отходов от механической обработки для производства новых видов отделочных материалов (рельефной, филенчатой композиционной профильной фанеры); конструкционных материалов (оцилиндрованных бревен с отверстием); теплоизоляционных материалов (плиты фанерной ячеистой, композитов из отходов механической обработки). При сравнении новых и существующих видов продукции, установлено, эксплуатационные значения показателей новых видов продукции значительно превосходят значения эксплуатационных показателей существующих видов материалов и изделий строительного назначения. Рассмотрены авторские трактовки определения «экономическая эффективность» и особенности стратегического ценообразования и управления затратами. Показано, что при определении цены на новые виды продукции необходимо учитывать эксплуатационные показатели качества. Предложен экспресс-метод определения себестоимости новых видов продукции как произведение затрат на сырье и коэффициента себестоимости. Предложенная методика расчета себестоимости и цены позволит оперативно определять экономическую эффективность производства нового вида продукции и принимать результативные управленческие решения.

Ключевые слова: древесина, эксплуатационные свойства, себестоимость, цена, технико-экономическая эффективность

Введение

Одним из приоритетов развития страны является увеличение мощностей по глубокой механической, химической и энергетической переработке древесины, развитие деревянного домостроения для обеспечения граждан России доступным и комфортным жильем. Интенсивное развитие жилищного строительства обострило дефицит древесины хвойных пород в связи с истощением лесосечного фонда. Решить проблему в значительной степени возможно частичной заменой хвойной древесины на мягколиственную. Препятствием этому являются ее низкие эксплуатационные показатели и недостатки, обусловленные строением такой древесины [1]. Стратегия развития лесного комплекса Российской Федерации до 2030 года нацеливает на устойчивое лесопользование, инновационное и эффективное использования и воспроизводство лесов [2].

Методы и материалы

Объектом исследования является древесина мягких лиственных пород. Предметом исследования являются вопросы технико-экономической эффективности производства различных видов продукции из древесины мягких лиственных пород.

Определение технико-экономической эффективности производства новых видов продукции базируется на эмпирических подходах и методах, применение прямых численных методов линейной алгебры.

Результаты

Разработаны и научно обоснованы технологические воздействия улучшающие внешний вид – созданием рельефа на поверхности и снижающие теплопроводность – формированием замкнутых

внутренних воздушных полостей. Это позволило улучшить эксплуатационные свойства продукции из мягколиственной древесины (таблица 1) [3], а также создать новые виды продукции с улучшенным внешним видом (рисунок 1а-в) и низкой теплопроводностью (рисунок 1 г-з). [4].

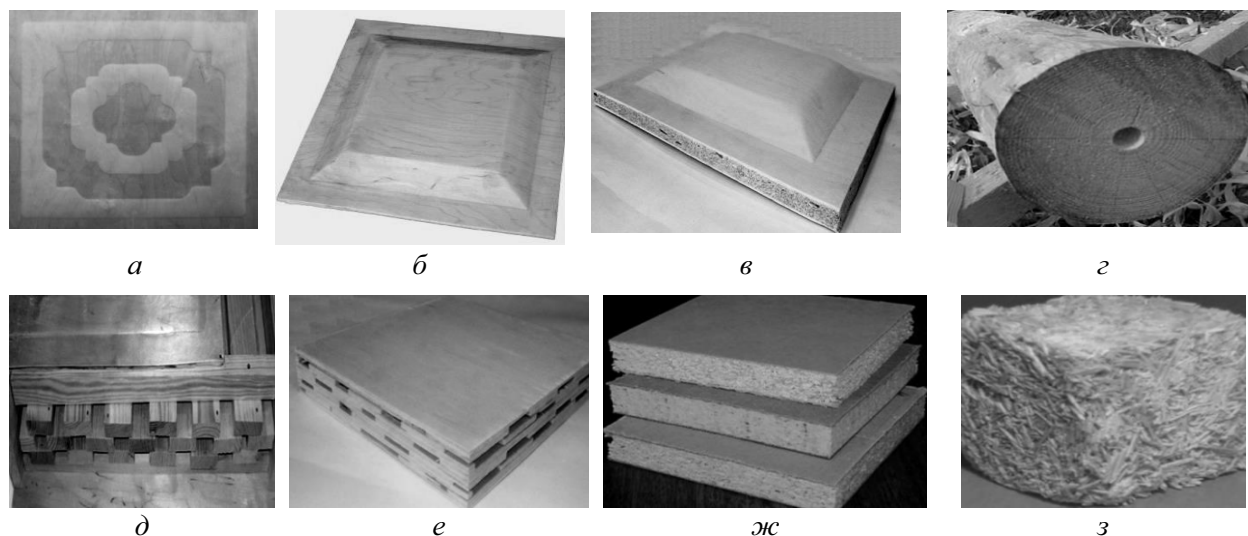


Рис.1. Новые виды продукции из древесины с улучшенными эксплуатационными свойствами из древесины мягких лиственных пород

Таблица 1 – Сравнительные эксплуатационные показатели новых и существующих материалов

Эксплуатационные свойства	Значение для материала		Технический результат
	Предлагаемого	Существующего	
Отделочные материалы (береза, ольха, осина)			
Внешний вид	Рельефная, филенчатая и композиционная профильная фанера	Фанера общего назначения	Улучшение в 2 раза по десятичной шкале
Конструктивно-теплоизоляционные материалы (осина)			
Термическое сопротивление	Оцилиндрованное бревно с отверстием R=2,5 (м²·K)/Вт	Оцилиндрованное бревно без отверстия R=1,3 (м²·K)/Вт	Увеличение на 50%.
Теплоизоляционные материалы (береза, ольха, осина)			
Коэффициент теплопроводности	Плита фанерная ячеистая λ =0,081 Вт/(м·K)	Плита фанерная λ =0,16 Вт/(м·K)	Снижение теплопроводности в 2 раза, переработка древесины с ядровой гнилью
Коэффициент теплопроводности	Ячеистая стеновая панель из брусков λ =0.085 Вт/(м·K)	Массивная древесина λ =0,15 Вт/(м·K)	

В связи с непостоянством цен на сырье и энергоносители актуальными для предпринимателей являются вопросы экономической целесообразности производства новых видов продукции. Производство новых видов продукции требует решения как технических, так и экономических вопросов. При этом необходимо учитывать капитальные затраты на улучшение эксплуатационных характеристик из древесины, совокупные затраты на производство нового материала и изменение эксплуатационной характеристики в связи с применением новой технологии производства и др. Руководителю предприятия для принятия решения о переходе на выпуск новой продукции необходимо определить экономическую эффективность их производства.

Понятие «экономическая эффективность» рассматривалось многими зарубежными и отечественными учеными. В своих исследованиях А. Маршалл утверждал, что «...увеличение объема затрат труда и капитала обычно ведет к усовершенствованию организации производства, что повышает эффективность...» [5]. По словам нобелевского лауреата Р. Коуза размер организации ограничивается тем, насколько эффективно она использует факторы производства [6]. Дж. Гэлбрейт под эффективностью

понимал возможность организации защитить себя от отрицательных факторов и достичь поставленной цели [7]. На рисунке 2 представлена цепочка корпоративной эффективности, предложенная Маршалом В. Мейером [8].

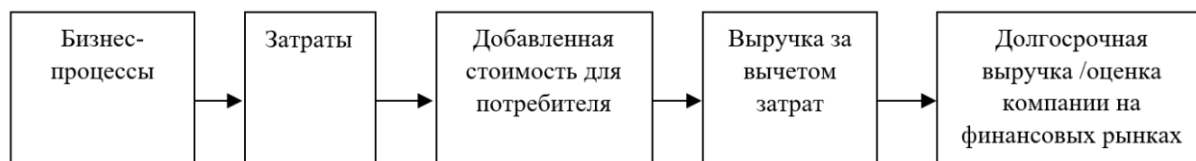


Рис. 2. Цепочка корпоративной эффективности

Что касается экономической эффективности лесной промышленности, то Н. А. Бурдин считал, что основным критерием роста эффективности в лесной промышленности выступает увеличение уровня производительности труда [9]. Ф.Н. Морозов утверждал, что «...В общем виде эффективность является отношением результатов производства и затрат, обусловивших эти результаты, или, на оборот, соотношением затрат и результатов» [10]. Таким образом, мы видим, что существенными факторами, влияющими на эффективность производства, являются затраты и выручка, зависящая от цены на новый вид продукции. Неправильный выбор новой продукции может негативно отразиться на финансовом положении предприятия. Переход на выпуск новой продукции будет целесообразен лишь в том случае, когда прибыль от выпуска нового вида продукции будет превосходить прибыль от производства существующего вида продукции (Π_c)

$$[\Pi_n - C_n] \geq [\Pi_c - C_c], \quad (1)$$

где Π_n и C_n – соответственно и себестоимость новой продукции;

Π_c и C_c – соответственно и себестоимость существующей продукции.

Выпуск нового вида продукции относится к стратегическим задачам развития предприятия, соответственно необходимо учитывать особенности стратегического ценообразования и стратегического управления затратами. Стратегическое ценообразование это поиск равновесия между желанием потребителя приобрести ценный для него товар и потребностями фирмы покрыть издержки и получить прибыль [11].

К методам установления цен на новую продукцию в зависимости от уровня его потребительских свойств с учетом нормативов затрат на единицу параметра относятся метод удельных показателей, метод регрессивного анализа, агрегатный метод, балловый метод. [12] Для определения цены на новый вид продукции выбирается главный показатель качества (Y_n), который должен превосходить аналогичные показатели существующих материалов (Y_c). Согласно баллового метода ценообразования [13], цена на новый вид продукции (Π_n) может превосходить цену на существующую продукцию (Π_c) пропорционально увеличению главного показателя качества или

$$\Pi_n = \Pi_c \cdot [Y_n / Y_c]. \quad (2)$$

Для определения эффективности производства нового вида продукции важно не только обосновать цену, но и правильно определить затраты по ее изготовлению. «...Затраты – это ресурсы, которые компания должна потратить, чтобы достичь своей цели...» [14]. Зарубежные и российские ученые для осуществления контроля и учета затрат предложили множество различных классификаций и методов учета затрат [15, 16, 17]. Некоторые ученые придерживаются мнения, что затраты являются функцией только одного фактора затрат – объема, производства. Однако, с точки зрения стратегического управления затратами, факторы изменения затрат делятся на 2 категории:

- структурные факторы затрат (масштаб, диапазон, опыт, технология, сложность);
- функциональные факторы затрат (вовлеченность рабочей силы, комплексное управление качеством, использование мощностей, эффективность планировки завода, конфигурация, использование связей с поставщиками или заказчиками в контексте цепочки затрат фирмы) [18].

Мы согласны с тем, что при принятии решения о выпуске нового вида продукции необходимо анализировать структурные и функциональные факторы затрат.

Деревообрабатывающие предприятия выпускают большой ассортимент продукции и наиболее существенная проблема, возникающая при расчете затрат конкретного вида продукции, это распределение косвенных расходов, которые нельзя отнести на каждую единицу продукции.

«...Произвольное распределение затрат может привести к неправильным решениям...» [19]. Учитывая, что основные затраты в деревоперерабатывающей промышленности приходятся на сырье авторами предложен метод расчета себестоимости исходя из сырьевых затрат. При расчете себестоимости продукции мы воспользовались данными по структуре затрат на производство Государственного научного центра лесопромышленного комплекса (ГНЦ ЛПК) [20]. Но в связи с тем, что ставки по страховым фондам во внебюджетные фонды за последние годы изменились и на 2020 г. для предприятий, занимающихся переработкой древесины, они составляют 31,4 %, то нами были внесены корректировки в данное распределение затрат. В таблице 2 представлено скорректированное распределение затрат в структуре себестоимости.

Таблица 2 – Распределение затрат в структуре себестоимости с учетом корректировки

Виды продукции	Распределение затрат, %						
	Сырье	Топливо и энергия	Материалы	Оплата труда	Отчисления во внебюджетные фонды	Амортизация	Прочие затраты
Фанера	35,26	12,48	10,01	17,29	5,4	4,11	15,45
Домостроение	24,1	17,7	9,2	19,6	6,2	6,6	16,6
Пиломатериалы	33,1	11,3	5,4	17,9	5,6	6,3	20,4
Древесностружечные плиты	26,2	16,0	13,2	17,3	5,4	6,3	15,6
В среднем	29,7	14,4	9,5	18,0	5,6	5,8	17

По данной таблице можно найти значение коэффициента себестоимости, который численно равен отношению себестоимости продукции к затратам на сырье. Значения коэффициента себестоимости для новых видов продукции приведено в таблице 3.

Таблица 3 – Повышающий коэффициент себестоимости

Новые виды продукции из древесины мягких лиственных пород	Коэффициент себестоимости
Рельефная, филенчатая композиционная профилированная и плита фанерная ячеистая	2,83
Оцилиндрованные бревна	4,15
Ячеистая стеновая панель	3,82
Композиты из отходов	3,72

Для примера себестоимость изготовления рельефной фанеры $C_{РФ}$, руб, составит

$$C_{РФ} = K_C \cdot Z_C, \quad (3)$$

где Z_C – затраты сырье, руб.;

K_C – коэффициент себестоимости, (для рельефной фанеры 2,83).

При организации производства или переходе на выпуск новых видов продукции из древесины мягких лиственных пород необходимо:

1. Произвести сравнительный анализ эксплуатационных показателей существующих и новых видов продукции согласно формы табл.1.
2. Определить цену на новую продукцию с использованием зависимости (2).
3. С помощью таблиц 2 и 3 и зависимости (3) выполнить предварительный расчет себестоимости.
4. Используя полученные значения цены, себестоимости и объема выпускаемой продукции определить основные технико-экономические показатели (валовую и чистую прибыль, рентабельность, срок окупаемости, годовой экономический эффект).
5. Используя зависимость (1) принять результативное управленческое решение о целесообразности перехода на выпуск новой продукции.

Заключение

1. Показано, что комплексное использование лесных ресурсов обеспечивает более широкое вовлечение малоиспользуемой в настоящее время древесины мягких лиственных пород, переработку

лесоматериалов с ядровой гнилью и отходов от механической обработки для производства новых видов отделочных материалов (рельефной, филанчатой композиционной профильной фанеры); конструкционных материалов (оцилиндрованных бревен с отверстием); теплоизоляционных материалов (плиты фанерной ячеистой, композитов из отходов механической обработки).

2. При сравнении новых и существующих видов продукции, установлено, эксплуатационные значения показателей новых видов продукции значительно превосходят значения эксплуатационных показателей существующих видов материалов и изделий строительного назначения.

3. Рассмотрены авторские трактовки определения «экономическая эффективность» и особенности стратегического ценообразования и управления затратами.

4. Показано, что при определении цены на новые виды продукции необходимо учитывать улучшение эксплуатационных показателей качества. Предложен экспресс-метод определения себестоимости новых видов продукции как произведение затрат на сырье и коэффициента себестоимости.

5. Предложенная методика расчета себестоимости и цены позволит оперативно определять экономическую эффективность производства нового вида продукции и принимать результативные управленческие решения.

Литература

1. Боровиков А.М., Уголев Б.Н. Справочник по древесине. М.: Лесн. пром-сть, 1989. – 296 с.
2. Стратегия развития лесного комплекса Российской Федерации до 2030 года: утв. распоряжением Правительства Российской Федерации от 20 сентября 2018 г. № 1989-р.
3. Лукаш А.А. Теплопроводность древесных материалов ячеистой конструкции/ А.А. Лукаш, Н.П. Лукутцова // Изв. вузов. Лесной журнал. - 2020.- №1. - вып. 1, Feb. 2020, сс. 146-53, doi:10.37482/0536-1036-2020-1-146-153.
4. Лукаш А.А. Техничко-эксплуатационные свойства новых материалов из древесины мягких лиственных пород / А.А. Лукаш, Н.П. Лукутцова // Деревообраб. пром-сть.–2018.–№3–С. 17-22.
5. Маршалл А. Принципы экономической науки. - М.: Прогресс, 1993. Т. 1-3. - 994 с.2. Бурдин Н.А. Справочник экономиста лесной промышленности / Н.А. Бурдин, Н.А. Медведев, А.Л. Цернес, Р.В. Юркин - М.: Лесн. пром., 1980. - 344 с.
6. Коуз Р. Природа фирмы / Р. Коуз; под ред. О.И. Уильямсона, С. Дж. Уинтера; пер. с англ. М.Я. Каждана; науч. ред. пер. В.Г. Гребенников. -М.: Дело, 2001. - 360 с.
7. Гэлбрейт Д. Новое индустриальное общество / Д. Гэлбрейт. - М.: АСТ; СПб.: Транзиткнига, 2004. - 605 с.3.Вахрушина М.А. Бухгалтерский управленческий учет : учеб. для студентов вузов, обучающихся по экономическим специальностям / М. А. Вахрушина. – 8е изд., испр. – М. : Издательство «ОмегаЛ», 2010. –570 с
8. Оценка эффективности бизнеса / Маршал В. Мейер; [Пер. с англ. А.О. Корсунский]. - М.: «Вершина», 2004 - 272 с.
9. Бурдин Н.А. Справочник экономиста лесной промышленности / Н.А. Бурдин, Н.А. Медведев, А.Л. Цернес, Р.В. Юркин - М.: Лесн. пром., 1980. - 344 с.
10. Морозов Ф.Н. Резервы экономики лесопромышленных предприятий - М.: Лесн. пром., 1989. - 296 с.
11. Нэгл Т.Т., Холден Р.К. Стратегия и тактика ценообразования. - СПб.: Питер, 2001. -544 с.
12. Сабинова А.И. Методы ценообразования в управленческом учете : учебное пособие / Сабинова А.И. – Москва : Русайнс, 2020. – 154 с.
13. Цены и ценообразование: учеб. для вузов по экон. специальностям / Е.К. Васильева [и др.]; под ред. В.Е. Есипова.– 4-е изд., доп. и перераб.- СПб.: Питер, 2007.- 560 с.
14. Этрилл П.Э Финансовый менеджмент и управленческий учет для руководителей и бизнесменов / Питер Этрилл, Эдди Маклейни ; Пер. с англ. – 4-е изд. – М. : Альпина Паблишер, 2016. – 648 с.
15. Вахрушина М.А. Бухгалтерский управленческий учет : учеб. для студентов вузов, обучающихся по экономическим специальностям / М. А. Вахрушина. – 8е изд., испр. – М. : Издательство «ОмегаЛ», 2010. – 570 с
16. Ильина, А. В. Управленческий учет : учеб. пособие / А. В. Ильина, Н. Н. Ильшева. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2016. –180 с.
17. Шим Джей К., Сигел Джоэл Г. Методы управления стоимостью и анализа затрат / Пер. с англ. - М.: Информационно-издательский дом «Филинъ», 1996.- 344 с.

18. Шанк Дж., Говиндараджан В. Стратегическое управление затратами. Новые методы увеличения конкуренции / пер. с англ. - СПб.: ЗАО «Бизнес Микро», 1999.- 288 с.

19. Шим Джей К., Сигел Джоэл Г. Методы управления стоимостью и анализа затрат / Пер. с англ.- М.: Информационно-издательский дом «Филинъ», 1996.- 344 с.

20. Мехренцев А.В. Состояние и перспективы деревообрабатывающего производства в Свердловской области. URL: <http://pandia.ru/text/77/191/18691.php> (дата обращения 20.07.2020).

©**Лукаш А.А.** – д-р техн. наук, доцент кафедры технологии деревообработки, ФГБОУ ВО «Брянский государственный инженерно-технологический университет» (ФГБОУ ВО «БГИТУ»), e-mail: mr.lukasch@yandex.ru; **Лукутцова Н.П.** – д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой производства строительных конструкций ФГБОУ ВО «БГИТУ», e-mail: natluk58@mail.ru; **Малышева Н.П.** – канд. эконом. наук, доцент кафедры экономики, оценки бизнеса и бухгалтерского учета ФГБОУ ВО «БГИТУ», e-mail: m_nadejda32@mail.ru; **Чернышев О.Н.** – канд. техн. наук, доцент, заведующий кафедрой механической обработки древесины и производственной безопасности, ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет», e-mail: olegch62@mail.ru.

UDC 674.2

OPERATIONAL PROPERTIES OF NEW TYPES OF SOFT HARDWOOD PRODUCTS IN THE ASSESSMENT OF TECHNICAL AND ECONOMIC INDICATORS

A.A. Lukash, N.P. Lukutsova, N.P. Malysheva, O.N.Chernyshev

The article deals with the analysis of operational indicators of the production of new types of products from soft hardwood. As you know, the Strategy for the development of the forest complex of the Russian Federation until 2030 aims at innovative and efficient use of wood. The innovative way of development involves the creation of new wood materials with performance indicators that exceed the properties of similar existing materials. Integrated use of forest resources provides for a wider involvement of currently underutilized soft hardwood wood, processing of wood with sound rot and waste from mechanical processing for the production of new types of finishing materials (relief, panel composite profile plywood); structural materials (rounded logs with a hole); thermal insulation materials (cellular plywood boards, composites from mechanical processing waste). When comparing new and existing types of products, it was found that the operational values of the indicators of new types of products significantly exceed the values of the operational indicators of existing types of materials and construction products. The author's interpretations of the definition of "economic efficiency" and the features of strategic pricing and cost management are considered. It is shown that when determining the price of new types of products, it is necessary to take into account operational quality indicators. An express method for determining the cost of new types of products as the product of raw material costs and the cost factor is proposed. The proposed method of calculating the cost and price will allow you to quickly determine the economic efficiency of the production of a new type of product and make effective management decisions.

Key words: wood, operational properties, cost, price, technical and economic efficiency.

References

1. Borovikov A.M., Ugolev B. N. Handbook of wood. Moscow: Lesn. prom-st, 1989 – - 296 p.
2. The strategy for the development of the forest complex of the Russian Federation until 2030: approved by the decree of the Government of the Russian Federation of September 20, 2018 No. 1989-R.
3. Lukash A. A. Thermal conductivity of wood materials of cellular construction/ A. A. Lukash, N. P. Lukutsova // Izv. vuzov. Forest Journal. - 2020. - No. 1. - issue 1, Feb. 2020, ss. 146-53, doi: 10.37482/0536-1036-2020-1-146-153.
4. Lukash A. A. Technical and operational properties of new materials from soft hardwood / A. A. Lukash, N. P. Lukutsova // Woodcutter. prom-st. -2018. - no. 3-p. 17-22.
5. Marshall A. Principles of economic science. - M.: Progress, 1993. Vol. 1-3. - 994 p.2. Burdin N. A. Handbook of the economist of the forest industry / N. A. Burdin, N. A. Medvedev, A. L. Tsernes, R. V. Yurkin - M.: Lesn. prom., 1980. - 344 p

6. Kose R. The nature of the firm / R. Kose; ed. by O. I. Williamson, S. J. Winter; per. from the English by M. Ya. Kazhdan; scientific ed. per. by V. G. Grebennikov. - Moscow: Delo, 2001. - 360 p.
7. Galbraith D. New industrial society / D. Galbraith. - Moscow: ACT; St. Petersburg: Transitkniga, 2004. - 605 p.
3. Vakhrushina M. A. Accounting management accounting: textbook. for university students studying in economic specialties / M. A. Vakhrushina. - 8th ed., ispr. - M.: Publishing House "OmegaL", 2010. - 570 p.
8. Business efficiency assessment / Marshal V. Meyer; [Trans. A. O. Korsunsky]. - M.: "Vershina", 2004-272 p.
9. Burdin N. A. Handbook of the economist of the forest industry / N. A. Burdin, N. A. Medvedev, A. L. Tsernes, R. V. Yurkin -M.: Lesn. prom., 1980. - 344 p.
10. Morozov F. N. Reserves of the economy of timber industry enterprises -M.: Lesn. prom., 1989. - 296 p.
11. Nagle T. T., Holden R. K. Strategy and tactics of pricing. - St. Petersburg: Peter, 2001. - 544 p.
12. Sabirova A. I. Methods of pricing in managerial accounting: a textbook / Sabirova A. I. - Moscow: Rusains, 2020 — - 154 p.
13. Prices and pricing: textbook. for econ universities. specialties / E. K. Vasilyeva [et al.]; edited by V. E. Esipov. - 4th ed., add. and reprint. - St. Petersburg: Peter, 2007. - 560 p.
14. Etrill P. E. Financial management and managerial accounting for managers and businessmen / Peter Etrill, Eddie McLainey; Trans. from English - 4th ed. - Moscow: Alpina Publisher, 2016. - 648 p.
15. Vakhrushina M. A. Accounting management accounting: textbook. for university students studying in economic specialties / M. A. Vakhrushina. - 8th ed., ispr. - M.: Publishing House "OmegaL", 2010. - 570 p.
16. Ilina, A.V. Managerial accounting: textbook. manual / A.V. Ilyina, N. N. Ilysheva. - Yekaterinburg: Ural Publishing House. un-ta, 2016. - 180 p.
17. Shim J. K., Siegel Joel G. Methods of cost management and cost analysis / Trans. from English - M.: Information and Publishing House "Filin", 1996. - 344 p.
18. Shank J., Govindarajan V. Strategic cost management. New methods of increasing competition / per. s ang-SPb.: ZAO "Business Micro", 1999. - 288 p.
19. Shim J. K., Siegel Joel G. Methods of cost management and cost analysis / Trans. from English - M.: Information and Publishing House "Filin", 1996. - 344 p.
20. Mehrentsev A.V. [The state and prospects of woodworking production in the Sverdlovsk region]. - URL <http://pandia.ru/text/77/191/18691.php> /. - (Accessed 20.07.2020).

©**Lukash A.A.** – Grand PhD in Engineering sciences, Associate Professor of the Department of woodworking technology, Bryansk State University of Engineering and Technology (BSUET), e-mail: mr.luckasch@yandex.ru; **Lukutsova N.P.** – Grand PhD in Engineering sciences, professor, head of the Department of production of building structures, BSUET, e-mail: natluk58@mail.ru; **Malysheva N.P.** – PhD of Economic Sciences, Associate Professor of the Department of Economics, Business Valuation and Accounting, BSUET, e-mail: m_nadejda32@mail.ru; **Chernyshev O.N.** – PhD of Technical Sciences, Associate Professor, Head of the Department of Mechanical Wood Processing and Industrial Safety, Ural State Forestry University, e-mail: olegch62@mail.ru.

УДК 674.02

ПОВЫШЕНИЕ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ МЕЖДУ ДРЕВЕСИНОЙ И СВЯЗУЮЩИМ ПУТЕМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ОБРАБОТКИ

Р.Т. Хасаншина, Ш.Р. Мухаметзянов, Р.Р. Хасаншин, Р.Р. Сафин

В статье рассмотрены результаты исследований воздействия ультрафиолетовой обработки для поверхностной активации термомодифицированной древесины сосны с целью увеличения смачиваемости термодревесины и адгезионной прочности клеящего материала в производстве мебельных щитов из деревянных ламелей. Представлены исследования по измерению краевого угла смачивания термомодифицированных древесных образцов, в результате которых определено, что проведение процесса УФ-обработки способствует повышению адгезионных свойств поверхностного слоя термодревесины более чем на 13% благодаря реакционной способности УФ лучей окислять и

деструктировать лигносодержащие компоненты древесины. Выявлено, что совместное действие двухступенчатой обработки древесины, включающее предварительное объемное термомодифицирование с последующей поверхностной УФ – обработкой, вызывает повышение влагостойкости клееных изделий из древесины на 24%. В связи с полученными результатами предлагается усовершенствованная технология производства мебельных щитов для изготовления влагостойких изделий из древесины.

Ключевые слова: ультрафиолетовая обработка, термомодифицирование, смачиваемость, адгезия, клеевое соединение, древесина, мебельный щит.

Введение

Большой интерес исследователей в последние два десятилетия вызывают методы физико-химического воздействия на древесное сырье, основанные на термической модификации древесной структуры, которая приводит многочисленным реакциям, протекающим на разных этапах этого процесса без потери ею главных составляющих (целлюлозы и лигнина) [1-6].

Важным аспектом использования предварительной термической обработки древесного наполнителя в производстве композиционных материалов исследователями считается снижение давления набухания при увеличении температуры обработки, а также уменьшение коэффициентов усушки и разбухания пропорционально увеличению температуры термомодифицирования [7-9].

В работах [5, 10] представлены результаты исследований тепловых характеристик термодревесины. Установлено, что с ростом температуры обработки существенно снижаются значения коэффициентов теплопроводности и температуропроводности материала, что автором объясняется уменьшением плотности древесины, а так же изменением химического состава древесины. Это способствует изменению клеточной структуры древесины. Структура целлюлозы при этом сохраняется неизменной. В процессе термообработки происходит разложение древесного сахара и снижение содержания влаги в древесине, что, в свою очередь, обеспечивает повышение устойчивости древесины к гниению [11].

В работе [12] было выявлено влияние технологических режимных параметров термомодифицирования древесины на её механические характеристики после годовой выдержки во влажном грунте. Было установлено, что прочностные показатели натуральной древесины падают значительно интенсивнее, чем у термомодифицированной, что приводит к тому, что термодревесина через год выдержки в грунте превосходит натуральную древесину по прочности, хотя изначально уступала ей по данному показателю. Кайнов П.А. в своей работе [13] повышение биостойкости термически модифицированной древесины объяснил не только химическими изменениями, происходящими в древесине, но и влиянием физических факторов: снижение водопоглощения при одновременном увеличении скорости сушки увлажненной термодревесины по сравнению с натуральной древесиной приводит к сокращению продолжительности нахождения термодревесины в наиболее опасной с позиции развития дереворазрушающих грибов влажностной зоне 30-70%.

При эксплуатации изделий из термообработанной древесины важной характеристикой является адгезия древесиной лакокрасочных покрытий и клеящего состава к древесной поверхности, которая, как известно, существенно зависит от способности клея смачивать поверхность. Эту способность определяют по величине краевого угла смачивания. Экспериментально установлено, что увеличение температуры воздействия на древесину при ее термической модификации приводит к увеличению краевого угла смачивания лакокрасочного покрытия с 59° (при 60°C) до 75° (при 225 °C), что, следовательно, значительно ухудшает эксплуатационные характеристики последнего. Измерения угла смачивания до и после обработки показали значительное увеличение гидрофобности древесины. Углы смещения капли воды были во всех случаях систематически выше для термообработанной древесины, чем для необработанной древесины. [14, 15].

Инактивированная поверхность древесины слабо связывается с клеящими веществами из-за физических и химических модификаций поверхности, которые приводят к снижению способности клеящего состава глубоко проникать и впитываться в древесину [11]. Кроме того, некоторые измельченные древесные волокна могут не вступить в контакт с клеящим составом из-за высокой степени поверхностной энергии [12, 16].

Авторами [17] проведено исследование адгезионной прочности клеящего вещества к термодревесине методом нормального отрыва с помощью портативного адгезиометра PosiTest®AT.

Результаты исследований показали, что адгезионная прочность укрывистых покрытий на образцах, модифицированных при температурах до 180 °С, составила более 5 МПа. С увеличением температуры термообработки до 200 °С, адгезионная прочность у этих образцов снизилась до 0,8 МПа.

Таким образом, технология термической обработки древесины обеспечивает получение материала с прогнозируемыми потребительскими свойствами, важнейшие из которых — продление срока эксплуатации, стабильность геометрических размеров, богатая цветовая гамма, высокая биостойкость, что ведет к расширению областей применения изделий из древесины. Однако исследователи указывают на значительное снижение адгезии клеевых составов к термодревесине, что осложняет создание клеевых конструкций высокой прочности [18-22].

Проблематике повышения смачиваемости поверхности немодифицированной древесины ультрафиолетовой обработкой, в связи с исчерпанием возможностей модификации материалов традиционными способами, посвящены работы Хасаншина Р.Р. [22].

УФ излучение ускоряет процесс поверхностного окисления, что приводит к введению функциональной (карбоксильной) группы и способствует повышению смачиваемости и увеличению свободной поверхностной энергии древесины. Так, автором установлено, что модификация поверхностного слоя материала воздействием ультрафиолетового излучения способствует повышению смачиваемости древесины. Увеличение краевого угла смачивания наблюдается с увеличением мощности УФ-излучения и времени обработки: так, при ультрафиолетовом облучении 62 Дж/см² краевого угла смачивания сосновых образцов уменьшается в среднем на 36%, при облучении равном 375 Дж/см² угол смачивания составляет уже не более 35% от начального значения [23]. Также, результаты показали, что экстрактивное содержание древесины играет важную роль в изменении цвета не только во время термической обработки, но и во время светового облучения.

В исследовании, представленном ниже, мы оцениваем возможность воздействия ультрафиолета для активации термомодифицированной древесины сосны с целью увеличения шероховатости поверхности, усиления смачиваемости термодревесины и адгезионной прочности клеящего вещества в производстве мебельных щитов из деревянных брусков.

Методы и материалы

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии и наноматериалы» ФГБОУ ВО «КНИТУ».

Исследование влияния ультрафиолетовой обработки на термомодифицированную древесину проводилось на образцах сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*) [19]. Выбор сосны обусловлен тем, что она является одной из самых широко применяемых в промышленности пород хвойной древесины в России.

В качестве образцов для экспериментальных исследований процессов термомодифицирования и ультрафиолетовой обработки были подготовлены древесные бруски размерами 20x100, 50x50 мм (последний размер вдоль волокон) при толщинах 7 и 22 мм, начальной влажностью 6±2%. Общее количество испытуемых древесных образцов составляло 120 штук.

Бруски размерами 20x100 мм использовались для проведения испытаний на прочность клеевого соединения. Для этого было использовано 48 древесных брусков, подвергнутых термомодифицированию и УФ-обработке.

Предварительное термомодифицирование древесных материалов проводили вакуумно-контактным способом на лабораторной установке [13]. Выбор данного способа модифицирования материала связан с тем, что при кондуктивном теплоподводе можно добиться высокого качества термообработки и точного достижения требуемой степени термомодифицирования. Для термомодифицирования использовалась абсолютно сухая древесина, подвергнутая сушке при температуре 105 °С до постоянной массы. Параметры процесса термообработки древесины варьировались в следующих пределах: температура среды в период высокотемпературной обработки задавалась в интервале 180-240 °С [22] в зависимости от заданной степени обработки; абсолютное давление в камере 20 кПа. Выдержка при постоянной температуре термомодифицирования составляла 45-120 минут в зависимости от размеров обрабатываемого материала и степени термообработки.

Термомодифицирование проводят до достижения заданной степени термической обработки ($Q_{\text{тм}}$), определяемой по степени снижения плотности древесины по формуле 1.

$$Q'_{\text{тм}} = \frac{\rho_n}{\rho_n - \rho_{\text{кн}}} \frac{\rho_i}{\rho_{\text{кн}}} \quad (1)$$

где, ρ_n – начальная плотность образца, (кг/м³); ρ_n – текущая плотность образца, (кг/м³); $\rho_{\text{кн}}$ – конечная постоянная плотность образца, достигнутая при температуре термомодифицирования 533К (кг/м³).

Выбор плотности материала для определения степени термообработки, объясняется тем, что данный параметр является наиболее ярким показателем, изменяющимся в процессе термомодифицирования. Замер плотности термомодифицированной древесины осуществлялся непосредственно после термообработки, что предотвращало увлажнение образца за счет гигроскопичности [24-26].

Для ультрафиолетовой обработки древесных образцов применялся экспериментальный стенд TSY-W3. Для УФ-обработки использовалась ртутная газоразрядная лампа с колбой из кварцевого стекла. Образцы древесины обрабатывались в источнике ультрафиолетового излучения с выходными параметрами: спектральный диапазон излучения 230-400 нм; продолжительность обработки сырья 30-180 минут; номинальная мощность 30-125 Вт. Облучение проводилось при расположении лампы от поверхности древесины на расстоянии 11 см [27, 28].

Общее облучение (Вт/см²) было рассчитано как произведение мощности источника излучения на время обработки (табл. 1).

Таблица 1 – Время обработки и общее облучение древесины

Время обработки (мин)	0,5	1,0	5,0	15	30	60	90	120	150	180
Общее облучение (Вт/см ²)	1,0	2,1	10,4	32	62	125	187	249	311	375

Исследования обработанной ультрафиолетом термодревесины сосны на смачиваемость производили на специальном микроскопе методом покоящейся "лежачей" капли, как наиболее простым и удобным.

Опыты проводились для образцов, подвергнутых термомодифицированию разной степени термообработки и последующему УФ-облучению. Исследуемый образец устанавливался на столик, находящийся в строго горизонтальном положении внутри колпака. В процессе исследования на поверхность древесины наносилась капля 10 % водного раствора ПВА путем выдавливания из шприца с помощью микрометричного винта препаратоводителя, прикрепленного жестко к штативу. Перемещение штока шприца с помощью микрометричного винта на строго одинаковое количество делений позволяет получать порции раствора ПВА на поверхности древесины одинаковых размеров во всех опытах. Расположение образца древесины производилась таким образом, чтобы его исследуемая поверхность находилась на одной линии с оптической осью горизонтального микроскопа, снабженного оптическим угломером и осветителем, значения краевых углов смачивания измерялись с точностью $\pm 0,5^\circ$ через каждые 30 сек выдержки при постоянной температуре. Число параллельных опытов во всех случаях составляло не менее 5, достоверная вероятность – 95%.

Далее образцы древесины, подвергнутые предварительной объемной термической модификации и последующей поверхностной УФ-обработке, были исследованы на прочность клеевого шва при сдвиге и адгезионную прочность клея к термодревесине.

В качестве связующего вещества использовался клей холодного отверждения на основе ПВА. Выбор клея связан с тем, что клей на основе ПВА является наиболее распространенными в производстве столярных щитов, ввиду достаточно высокой скорости отверждения, низкой стоимости и высокой прочности клеевого шва.

Определение адгезионной прочности производили на древесных образцах материала размерами 50x50 мм, толщиной 20 мм. Сущность методики заключается в отрыве элемента, приклеенного к слою, нанесенного на поверхность древесины раствора клея. Перед испытанием образцы предварительно выдерживали в течение 5 часов в помещении при температуре воздуха (20 $\pm$ 2) °С и относительной влажности (55...70) %. Далее на поверхность образца накладывалась фторопластовая втулка диаметром 10 мм и наносился раствор клея. Образцы выдерживались в течение 24 часов при температуре 20 °С. В результате на поверхности древесины формировался слой связующего толщиной 1-2 мм. Затем внутрь втулки помещался шток с нанесенным слоем эпоксидной смолы с отвердителем полиэтиленполиамином.

Подготовленные таким образом склейки испытывались методом отрыва на машине прессового типа. Для проведения испытаний применялась разрывная машина фирмы SHIMADZU. В каждом случае число параллельных опытов составляло не менее 10, при доверительном интервале 95%. При этом учитывались лишь результаты адгезионного отрыва, хотя в ряде случаев наблюдались как смешанный, так и когезионный отрыв по субстрату [28]. Испытания адгезионной прочности проводились для образцов в сухом виде и после кипячения в течение 3 часов.

Адгезионную прочность при отрыве для каждого образца определяли с точностью до 0,1 МПа по следующей формуле:

$$A = \frac{P}{S_{\text{det}}} = \frac{4P}{\pi \cdot d^2} \quad (2)$$

где A – адгезионная прочность, МПа; P – величина разрушающей нагрузки, Н; d – внутренний диаметр цилиндра, мм.

Результаты

Предварительно был проведен анализ необходимой мощности УФ-облучения для изменения свойств поверхности термодревесины путем исследования изменения краевого угла смачивания термодревесины водой. Результаты представлены на рис. 1.

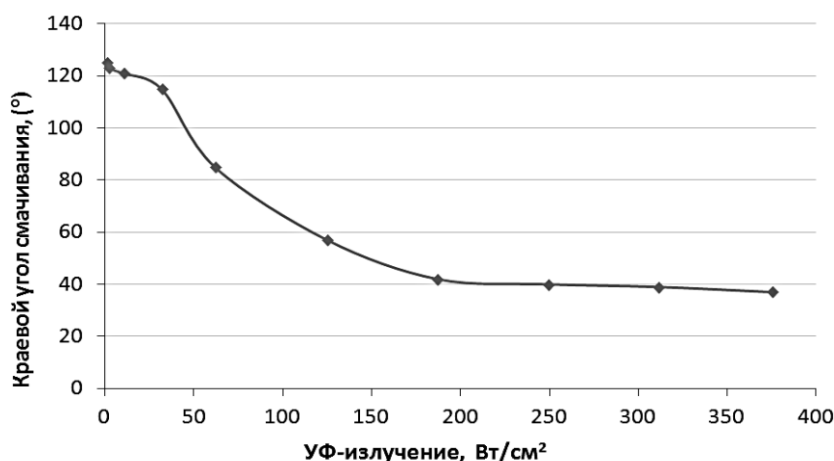


Рис. 1. Изменение краевого угла смачивания в зависимости от общей УФ обработки древесины

Проведенные исследования влияния мощности ультрафиолетовой обработки на краевой угол смачивания древесины показали, что наиболее активно процесс поверхностной активации протекает в течение первых 60 минут, при которых общее УФ-излучение достигает 125 Вт/см². При этом с учетом ошибок измерений с вероятностью 0,95 следует, что дальнейшее увеличение продолжительности обработки не дает существенного эффекта. Вследствие этого дальнейшие исследования влияния УФ-обработки на свойства термодревесины проводили на образцах, подвергнутых общему УФ-облучению, в размере 125 Вт/см².

В результате исследования обработанной ультрафиолетом термодревесины сосны на смачиваемость методом "лежащей" капли, было установлено, что УФ-облучение термомодифицированной древесины увеличивает ее смачиваемость. Отмечается быстрое растекание капли по поверхности термомодифицированного образца, обработанного УФ-лучами. Капля воды, нанесенная на поверхность образца, уже к 90-ой секунде полностью растеклась по поверхности материала, покрыв его тонким слоем. В случае же с контрольным образцом, капля оставалась в сформированном виде на поверхности не менее 10 мин.

Кроме того, было установлено влияние степени термомодифицирования на изменение краевого угла смачивания древесины сосны (рис. 2). Как видно из графика при увеличении степени термообработки

наблюдается значительное возрастание исследуемого параметра. Это согласуется с исследованиями, представленными в работах Кайнова П.А. [13], Шайхутдиновой А.Р. [22], Barcik [11]. В представленных работах отмечается повышение влагостойкости древесины с ростом степени термомодифицирования [8, 13, 16, 22].

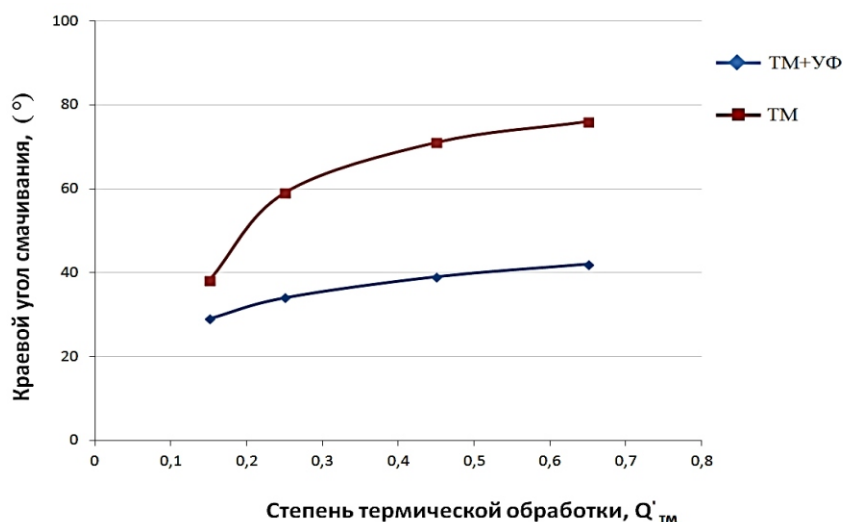


Рис. 2. Изменение краевого угла смачивания в зависимости от общего УФ-излучения

При этом УФ-обработка поверхности материала мощностью 125 Вт/см² практически нивелирует влияние высокотемпературного воздействия и несущественно зависит от степени предварительной термообработки.

Экспериментальные исследования по определению адгезионной прочности связующего к поверхности показали следующие результаты (таблица 2)

Таблица 2 – Адгезионная прочность древесных образцов

Тип образца	Адгезионная прочность в сухом виде, МПа	Адгезионная прочность после кипячения 3 ч, МПа	Изменение прочности, %
Не обработанная	3,2	1,7	-46
Термомодифицированная	1,49	1,1	-26
Термомодифицирование с последующей УФ-обработкой	1,69	1,27	-22

Из приведенных данных видно, что термомодифицирование уменьшает адгезию связующего к поверхности древесины, что объясняется ухудшением смачиваемости термодревесины. При этом с вероятностью 0,95 следует, что прочность клеевого шва при склеивании образцов натуральной древесины после кипячения уменьшилось на 46%, термомодифицированных - на 26%, а образцов прошедших двухступенчатую обработку – на 22%, что по отношению к натуральным не обработанным образцам составляет снижение более чем в 2 раза.

В то же время ультрафиолетовое облучение способствует повышению адгезионного взаимодействия связующего с поверхностью: при этом совместное действие двухступенчатой обработки древесины, включающее предварительное термомодифицирование с последующей поверхностной УФ-обработкой, вызывает стойкую адгезию связующего с древесиной даже после кипячения по сравнению с применением натуральной древесины, что может быть использовано с целью усовершенствования технологии производства мебельных щитов, отличающихся повышенной влаго – и водостойкостью. При этом с учетом ошибок измерений с вероятностью 0,95 можно считать, что УФ-обработка способствует повышению адгезионных свойств поверхности термомодифицированной древесины более чем на 13%.

Заключение

В результате исследований было выявлено, что термомодифицирование древесины влияет на уменьшение адгезии, что может объясняться ухудшением смачиваемости термодревесины, в то время как ультрафиолетовое облучение термомодифицированной древесины наоборот повышает адгезионную прочность связующего к поверхности материала.

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

Выявлено, что наибольший активный процесс поверхностного инактивирования протекает при величине общего облучения не менее 125 Вт/см². Дальнейшее увеличение мощности обработки не дает должного эффекта.

Таким образом, в связи с полученными результатами предлагается усовершенствованная технология производства мебельных щитов для изготовления влагостойких изделий из древесины, при которой производится ультрафиолетовая обработка ламелей с двух сторон по склеиваемым пластям, что позволяет обеспечить высокую прочность склеивания. После сбора щита основные пласти подвергаются механической обработке, в результате чего модифицированные УФ-лучами зоны удаляются и щит обладает свойствами склеенной термомодифицированной древесины.

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

Литература

1. Zhu Y., Wang W., Cao J. Improvement of hydrophobicity and dimensional stability of thermally modified southern pine wood pretreated with oleic acid // *Bioresource*. – 2014. – № 9. – pp. 2431-2445.
2. Lafia-Araga R., Hassan A., Yahya R., Rahman N.A., Salleh F.M. Water absorption behavior of heat-treated and untreated red balau saw dust/LDPE composites: Its kinetics and effects on mechanical properties // *J. Thermoplast. Compos. Mater.* – 2018. – № 32. – pp. 1408-1426.
3. Zelinka S.L., Ringman R., Pilgård A., Thybring E.E., Jakes J.E., Richter K. The role of chemical transport in the brown-rot decay resistance of modified wood // *Int. Wood Prod. J.* – 2016. – № 7. – pp. 66-70.
4. Herrera-Diaz R., Sepulveda-Villarreal V., Perez-Pena N., Salvo-Sepulveda L. Effect of wood drying and heat modification on some physical and mechanical properties of radiata pine. Dry // *J. Technol.* – 2017. – № 36. – pp. 537-544.
5. Willems W., Mai C., Militz H. Thermal wood modification chemistry analysed using van Krevelen's representation // *Int. Wood Prod. J.* – 2013. – № 4. – pp. 166-171.
6. Kubovský I., Kacíková D., Kacík F. Structural changes of oak wood main components caused by thermal modification. // *J. Polymers* – 2020. – № 12. – pp. 485.
7. Ockajová A., Kucerka M., Kminiak R., Křišták L., Igaz R., Réh R. Occupational exposure to dust produced when milling thermally modified wood // *Int. J. Environ. Res. Public Health*. – 2020. – № 17. – pp. 1478-1482.
8. Xing D., Li J. Effects of heat treatment on thermal decomposition and combustion performance of larch wood // *Bioresource*. – 2014. – № 9. – pp. 4274-4287.
9. Yalçın M., Ibrahim H. Changes in the chemical structure and decay resistance of heat-treated narrow-leaved ash wood // *Maderas. Cienc. Tecnol.* – 2015. – № 17. – pp. 435-446.
10. Pásztor Z., Horváth N., Börcsök Z. Effect of heat treatment duration on the thermal conductivity of spruce and poplar wood // *Eur. J. Wood Wood Prod.* – 2017 – № 75. – pp. 843-845.
11. Barčík Š., Gašparík M., Razumov E.Y. Effect of temperature on the color changes of wood during thermal modification // *Cellul. Chem. Technol.* – 2015. – № 49. – pp. 789-798.
12. Cao Y., Lu J., Huang R., Zhao Y., Wu Y. Evaluation of decay resistance for steam-heat-treated wood // *Bioresources*. – 2011. – № 6. – pp. 4696-4704.

13. Safin R.R., Khasanshin R.R., Kaynov P.A., Safina A.V., Safin R.G. Unconventional methods of pretreatment of wood fillers for the manufacture of composite materials // In Proceedings of the International Multidisciplinary Scientific Geo Conference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM, Albena, Bulgaria. 2016. – № 1. – pp. 785-792.
14. Kvietková M., Gaff M., Gašparík M., Kaplan L., Barčík Š. Surface quality of milled birch wood after thermal treatment at various temperatures // Bioresources. – 2015. – № 10. – pp. 6512-6521.
15. Dzurenda A.L. Colour modification of Robinia pseudoacacia L. During the processes of heat treatment with saturated water steam // Acta Fac. Xylologiae. – 2018. – № 60. – pp. 61-70.
16. Kacík F., Luptáková J., Šmíra P., Eštoková A., Kacíková D., Nasswettrová A., Bubeníková T. Thermal analysis of heat-treated silver fir wood and larval frass // J. Therm. Anal. Calorim. – 2017. – № 130. – pp. 755-762.
17. Hakkou M., Pétrissans M.E., Bakali I., Gérardin P., Zoulalian A. Wettability changes and mass loss during heat treatment of wood // Holzforschung. – 2005. – № 59. – pp. 35-37.
18. Brischke C., Meyer-Veltrup L. Performance of thermally modified wood during 14 years of outdoor exposure // Int. Wood Prod. J. – 2016. – № 7. – pp. 89-95.
19. Geffert A., Výbohová E., Geffertová J. Characterization of the changes of colour and some wood components on the surface of steamed beech wood // Acta Fac. Xylologiae. – 2017. – № 59. – pp. 49-56.
20. Dzurenda L., Geffert A., Geffertová J., Dudiak M. Evaluation of the process thermal treatment of maple wood saturated water steam in terms of change of pH and color of wood // BioResources. – 2020. – № 15. – pp. 2550-2559.
21. Kminiak R., Orlowski K.A., Chuchala D., Banski A. Effect of thermal treatment of birch wood by saturated water vapor on granulometric composition of chips from sawing and milling processes from the point of view of its processing to composites // Appl. Sci. – 2020. – № 10. – pp. 7545-7556.
22. Mukhametzyanov S.R., Safin R.R., Ilalova G.F., Khasanshin R.R., Shaikhutdinova A.R. Improving the quality of pyrolysis products through preliminary thermal treatment of woody raw materials // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. – 2019. – № 666. – 012082.
23. Kubovský I., Kacík F., Reinprecht L. The impact of UV radiation on the change of colour and composition of the surface of lime wood treated with a CO₂ laser. – J. Photochem. Photobiol. A Chem. – 2016. – № 322. – pp. 60-66.
24. Nylund J., Sundberg K., Shen Q., Rosenholm J.B. Determination of surface energy and wettability of wood resins // Colloids Surf. – 1998. – № 133. – pp. 261-268.
25. Orlov A., Loginova G., Romanova N. Study of thermally modified wood properties and parameters of coatings formed on its surface // Syst. Methods Technol. – 2016. – № 2. – pp. 138-144.
26. Chen C.M. Effect of extractive removal on adhesion and wettability of some tropical woods // For. Prod. J. – 1970. – № 20. – pp. 36-41.
27. Хасаншина Р.Т., Зиатдинов Р.Р., Гизатова М.В. Экспериментальное исследование физического эффекта ультрафиолетовой обработки древесины // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика. Воронеж. – 2018. – № 3(39). – С. 164-169.
28. Ilalova G.F., Safin R.R., Mukhametzyanov Sh.R., Khasanshina R.T. Ultraviolet treatment for improving wood filler physical properties in composite production // 20th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM. Sofia. – 2020. – pp. 459-466.
29. Сафин Р.Р., Хакимзянов И.Ф., Кайнов П.А., Николаев А.Н., Сафина А.В. Обзор современных технологических решений повышения энергоэффективности в процессах сушки пиломатериалов // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 21. – С. 50-52.

© **Хасаншина Р.Т.** – аспирант кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), e-mail: olambis@rambler.ru; **Мухаметзянов Ш.Р.** – канд. техн. наук, доцент кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: joker444@yandex.ru; **Хасаншин Р.Р.** – д-р техн. наук, профессор кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: rusl2881@mail.ru; **Сафин Р.Р.** – д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: cfaby@mail.ru.

UDC 674.02

INCREASED ADHESIVE STRENGTH BETWEEN WOOD AND BINDER BY ULTRAVIOLET TREATMENT

R.T. Khasanshina, Sh.R. Mukhametzynov, R.R. Khasanshin, R.R. Safin

The article considers the results of studies of the effect of ultraviolet treatment for the surface activation of thermomodified pine wood in order to increase the wettability of thermal wood and the adhesive strength of the adhesive material in the production of furniture boards made of wooden lamellas. Studies on measuring the wetting edge angle of thermomodified wood samples are presented, as a result of which it is determined that the UV treatment process increases the adhesive properties of the surface layer of thermal wood by more than 13% due to the reactivity of UV rays to oxidize and destroy lignin-containing components of wood. It was revealed that the combined effect of two-stage wood processing, including preliminary volumetric thermal modification with subsequent surface UV treatment, causes an increase in the moisture resistance of glued wood products by 24%. In connection with the results obtained, an improved technology for the production of furniture boards for the manufacture of moisture-resistant wood products is proposed.

Key words: ultraviolet treatment, thermal modification, wettability, adhesion, adhesive connection, wood, furniture shield.

References

1. Zhu Y., Wang W., Cao J. Improvement of hydrophobicity and dimensional stability of thermally modified southern pine wood pretreated with oleic acid // *Bioresource*. – 2014. – № 9. – pp. 2431–2445.
2. Lafia-Araga R., Hassan A., Yahya R., Rahman N.A., Salleh F.M. Water absorption behavior of heat-treated and untreated red balau saw dust/LDPE composites: Its kinetics and effects on mechanical properties // *J. Thermoplast. Compos. Mater.* – 2018. – № 32. – pp. 1408–1426.
3. Zelinka S.L., Ringman R., Pilgård A., Thybring E.E., Jakes J.E., Richter K. The role of chemical transport in the brown-rot decay resistance of modified wood // *Int. Wood Prod. J.* – 2016. – № 7. – pp. 66–70.
4. Herrera-Diaz R., Sepulveda-Villarreal V., Perez-Pena N., Salvo-Sepulveda L. Effect of wood drying and heat modification on some physical and mechanical properties of radiata pine. *Dry // J. Technol.* – 2017. – № 36. – pp. 537–544.
5. Willems W., Mai C., Militz H. Thermal wood modification chemistry analysed using van Krevelen's representation // *Int. Wood Prod. J.* – 2013. – № 4. – pp. 166–171.
6. Kubovský I., Kacíková D., Kacik F. Structural changes of oak wood main components caused by thermal modification. // *J. Polymers* – 2020. – № 12. – pp. 485.
7. Ockajová A., Kucerka M., Kminiak R., Křišták L., Igaz R., Réh R. Occupational exposure to dust produced when milling thermally modified wood // *Int. J. Environ. Res. Public Health*. – 2020. – № 17. – pp. 1478.
8. Xing D., Li J. Effects of heat treatment on thermal decomposition and combustion performance of larch wood // *Bioresource*. – 2014. – № 9. – pp. 4274–4287.
9. Yalçın M., Ibrahim H. Changes in the chemical structure and decay resistance of heat-treated narrow-leaved ash wood // *Maderas. Cienc. Tecnol.* – 2015. – № 17. – pp. 435–446.
10. Pásztor Z., Horváth N., Börcsök Z. Effect of heat treatment duration on the thermal conductivity of spruce and poplar wood // *Eur. J. Wood Wood Prod.* – 2017 – № 75. – pp. 843–845.
11. Barčík Š., Gašparík M., Razumov E.Y. Effect of temperature on the color changes of wood during thermal modification // *Cellul. Chem. Technol.* – 2015. – № 49. – pp. 789–798.
12. Cao Y., Lu J., Huang R., Zhao Y., Wu Y. Evaluation of decay resistance for steam-heat-treated wood // *Bioresources*. – 2011. – № 6. – pp. 4696–4704.
13. Safin R.R., Khasanshin R.R., Kaynov P.A., Safina A.V., Safin R.G. Unconventional methods of pretreatment of wood fillers for the manufacture of composite materials // In *Proceedings of the International Multidisciplinary Scientific Geo Conference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM, Albena, Bulgaria*. 2016. – № 1. – pp. 785–792.
14. Kvietková M., Gaff M., Gašparík M., Kaplan L., Barčík Š. Surface quality of milled birch wood after thermal treatment at various temperatures // *Bioresources*. – 2015. – № 10. – pp. 6512–6521.

15. Dzurenda A.L. Colour modification of *Robinia pseudoacacia* L. During the processes of heat treatment with saturated water steam // *Acta Fac. Xylogiae*. – 2018. – № 60. – pp. 61–70.
16. Kacik F., Luptáková J., Šmíra P., Eštoková A., Kaciková D., Nasswetrová A., Bubeníková T. Thermal analysis of heat-treated silver fir wood and larval frass // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2017. – № 130. – pp. 755–762.
17. Hakkou M., Pétrissans M.E., Bakali I., Gérardin P., Zoulalian A. Wettability changes and mass loss during heat treatment of wood // *Holzforschung*. – 2005. – № 59. – pp. 35–37.
18. Brischke C., Meyer-Veltrup L. Performance of thermally modified wood during 14 years of outdoor exposure // *Int. Wood Prod. J.* – 2016. – № 7. – pp. 89–95.
19. Geffert A., Výboňová E., Geffertová J. Characterization of the changes of colour and some wood components on the surface of steamed beech wood // *Acta Fac. Xylogiae*. – 2017. – № 59. – pp. 49–56.
20. Dzurenda L., Geffert A., Geffertová J., Dudiak M. Evaluation of the process thermal treatment of maple wood saturated water steam in terms of change of pH and color of wood // *BioResources*. – 2020. – № 15. – pp. 2550–2559.
21. Kminiak R., Orłowski K.A., Chuchala D., Banski A. Effect of thermal treatment of birch wood by saturated water vapor on granulometric composition of chips from sawing and milling processes from the point of view of its processing to composites // *Appl. Sci.* – 2020. – № 10. – pp. 7545–7556.
22. Mukhametzyanov S.R., Safin R.R., Ilalova G.F., Khasanshin R.R., Shaikhutdinova A.R. Improving the quality of pyrolysis products through preliminary thermal treatment of woody raw materials // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* – 2019. – № 666. – 012082.
23. Kubovský I., Kacik F., Reinprecht L. The impact of UV radiation on the change of colour and composition of the surface of lime wood treated with a CO₂ laser. – *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* – 2016. – № 322. – pp. 60–66.
24. Nylund J., Sundberg K., Shen Q., Rosenholm J.B. Determination of surface energy and wettability of wood resins // *Colloids Surf.* – 1998. – № 133. – pp. 261–268.
25. Orlov A., Loginova G., Romanova N. Study of thermally modified wood properties and parameters of coatings formed on its surface // *Syst. Methods Technol.* – 2016. – № 2. – pp. 138–144.
26. Chen C.M. Effect of extractive removal on adhesion and wettability of some tropical woods // *For. Prod. J.* – 1970. – № 20. – pp. 36–41.
27. Khasanshina R. T., Ziatdinov R. R., Gizatova M. V. Experimental study of the physical effect of ultraviolet wood processing // *Actual directions of scientific research of the XXI century: theory and practice. Voronezh*. – 2018. – № 3(39). – Pp. 164–169. (In Russ.).
28. Ilalova G.F., Safin R.R., Mukhametzyanov Sh.R., Khasanshina R.T. Ultraviolet treatment for improving wood filler physical properties in composite production // *20th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM. Sofia*. – 2020. – pp. 459–466.
29. Safin R.R., Khakimzyanov I.F., Kainov P.A., Nikolaev A.N., Safina A.V. Review of modern technological solutions for improving energy efficiency in the processes of drying lumber // *Bulletin of the Kazan Technological University*. – 2014. – Vol. 17. – No. 21. – pp. 50–52.

© **Khasanshina R.T.** – assistant of Department of Architecture and design of wood products, Kazan National Research Technological University (KNRTU), e-mail: olambis@rambler.ru; **Mukhametzyanov Sh.R.** – PhD of technical sciences, associate professor of the Department of Architecture and design of wood products, KNRTU, e-mail: joker444@yandex.ru; **Khasanshin R.R.** – Grand PhD in Engineering sciences, Professor of the Department of Architecture and design of wood products, KNRTU, e-mail: rusl2881@mail.ru; **Safin R.R.** – Grand PhD in Engineering sciences, Professor of the Department of Architecture and design of wood products, KNRTU, e-mail: cfaby@mail.ru.

УДК 66.061

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ОТДЕЛЬНЫХ СТАДИЙ ВОДНО-ВАКУУМНОЙ ЭКСТРАКЦИИ *INONOTUS OBLIQUUS*

А.В. Сафина, В.В. Губернаторов, Р.Р. Сафин

Inonotus obliquus или березовый гриб чага имеет достаточно большой спектр применения в косметической, пищевой и фармацевтической промышленности в связи с широкой номенклатурой содержащихся в нем биологически активных веществ. Анализ зарубежных и отечественных исследований свидетельствует о проводимых исследованиях в области извлечения ценных компонентов из чаги, однако актуальными остаются вопросы интенсификации процессов и разработка новых способов экстрагирования. Одним из таких способов является водно-вакуумная экстракция чаги, заключающаяся в чередовании стадий проведения процесса при атмосферном и пониженном давлении. Целью исследования является определение оптимальных временных параметров отдельных стадий водно-вакуумной экстракции чаги для оптимизации режимных параметров процесса. В качестве объекта исследования использовалась чага, собранная в лесных насаждениях средней полосы России в весеннее время года, и измельченная до частиц размером от 0,1 до 1,2 мм. Эксперименты проводились на лабораторной версии вакуумно-экстракционной установки, позволяющей осуществлять классическое настаивание и экстрагирование чаги при различных вариациях давления среды. Исследования показали, что предварительное вакуумирование сухого сырья и внедрение разреженной среды в процесс водной экстракции чаги позволяет интенсифицировать процесс извлечения и положительно влияет на выход и активность экстрактивных веществ. Установлено, что предварительное вакуумирование измельченной чаги позволяет повысить эффективность последующей экстракции и увеличить выход ценных компонентов на 15-18 %. Оптимальное время данной стадии составило 5 минут. Эффективная продолжительность стадии настаивания при атмосферном давлении составила 30 минут, а последующее вакуумирование целесообразно проводить в течение 10 минут. По результатам представленной работы определена оптимальная схема проведения процесса водно-вакуумной экстракции чаги.

Ключевые слова: березовый гриб чага, водная экстракция, растительное сырьё, разреженная среда, экстрактивные вещества.

Введение

Значительное содержание биологически активных веществ и антисептиков в природном растительном сырье обуславливает повышенный интерес к использованию их в медицинских препаратах. Это направление особенно актуально для современной медицины, когда в вопросах защиты от инфекций предпочтение отдается экологичным способам укрепления иммунитета и лекарствам растительного происхождения.

К одному из сырьевых материалов данного происхождения относиться березовый гриб чага, который зарекомендовал себя как кладёз биологически активных веществ необходимых организму человека. Чага успешно применяется в фармацевтической промышленности как усилитель действия других лекарственных препаратов, а также в качестве самостоятельного средства лечащего болезни желудочно - кишечного тракта и сердечнососудистой системы. Чага славится достаточно большим содержанием антиоксидантов, благодаря которым ее можно использовать как профилактическое противоопухолевое средство [1,2]. Имеющиеся в чаге кислоты оказывают терапевтическое действие на организм человека и нормализуют обмен веществ. Содержащийся в чаге хромогенный комплекс способствует замедлению развития раковых клеток на начальных стадиях и облегчает болевые ощущения на последующих стадиях развития болезни. Также чага успешно применяется в качестве пищевых добавок за счет большого содержания в ней клетчатки, смол, полисахаридов и кислот, которые способствуют поддержанию иммунной системы и улучшению аппетита [3]. Содержание стериннов в чаге способствует снижению холестерина в крови и уменьшению риска сердечнососудистых заболеваний. Присутствующие в ней дубильные веществ имеют способность сворачивать белок в крови и способствовать образованию защитной пленки на слизистых поверхностях органов. Употребление отваров на основе чаги позволяет стимулировать работу мозговых тканей, за счет улучшения работы нейронов. Обобщенно можно сказать, что чага является хорошим носителем комплекса терапевтически активных веществ, при правильном

извлечении которых можно получить достаточно эффективные компоненты для производства лекарственных препаратов, а также стимулирующие иммунитет человека пищевые добавки.

Исследованию чаги посвящено достаточно большое количество работ, особенный интерес которых вызван различными соединениями чаги, переходящими в ее водное извлечение. Так, например, в исследовании А.А. Шиврина, Е.В. Ловягина и Е.Г. Платонова [4], осуществлялся химический анализ чаги и концентрата на ее основе, который показал, что исследуемый гриб имеет достаточно хороший фармацевтический потенциал.

В работе В.Ф. Корсуна и К.А. Трескунова [5] был проведен анализ сырьевой чаги, который установил, что в чаге также присутствуют лектины относящиеся к классу сложных гликопротеинов, в содержании которых, присутствуют магний и ионы кальция. Исследование установило, что содержание данных веществ позволяет препаратам на основе чаги проявлять гипогликемическое действие, снижать содержание сахара в крови больных диабетом, за счет возможности обратимо связывать углеводы.

Liuping Fan и другие [6] в своей работе установили, что березовый гриб чага содержит в себе водорастворимый полисахарид (ISP2a), который не только проявлял противоопухолевую активность, но также мог значительно увеличивать иммунитет организма. Исследования также установили, что полисахарид ISP2a, позволял увеличить показатели лимфоцитов и увеличивать содержание TNF-а.

Несмотря на все вышеперечисленные достоинства данного сырьевого материала, существует проблема извлечения биологически активных веществ из сырьевой чаги. Проведенные исследования [7,8] показали, что именно способы экстракции напрямую определяют будущую концентрацию, количественный выход и терапевтическую активность извлекаемых веществ. На сегодняшний день большинство фармацевтических предприятий Российской Федерации извлекают необходимые компоненты из чаги способом водной экстракции, отличающейся простотой и дешевизной аппаратного оформления процесса [9,10]. Также принято считать, что при водной экстракции происходит большее сохранение и извлечение биологически активных веществ относительно других способов. В настоящее время существуют различные варианты проведения экстракции растительного сырья водой, однако все они имеют свои очевидные недостатки такие как, длительность протекания процесса и относительно небольшой выход экстрактивных веществ.

Исследования показали, что внедрение разреженной среды в процесс водной экстракции чаги позволяет осуществлять более глубокую пропитку экстрагентом за счет вымывания его из пор, а чередование стадий проведения процесса при атмосферном и пониженном давлении в положительной степени влияет на выход и активность экстрактивных веществ [11,12,13].

Целью данной работы является исследование процесса водно-вакуумной экстракции чаги и определение оптимальных временных параметров отдельных стадий экстрагирования относительно процесса предварительного вакуумирования, оптимального времени настаивания экстракта при атмосферном давлении и последующего экстрагирования при понижении давления среды.

Методы и материалы

В качестве исследуемого материала использовалась чага, собранная в лесных насаждениях средней полосы России (Республика Марий Эл) в весеннее время года. Выбор места и времени сбора обусловлен исследованиями [14,15], в которых доказана однозначная зависимость влияния указанных факторов на концентрацию в чаге терапевтически активных веществ, и, следовательно, и на ценность получаемых экстрактов.

Сырьевую чагу подвергли измельчению с помощью барабанной дробилки и с помощью набора сит разделили на фракции. В экспериментальных исследованиях использовались частицы чаги, размер которых варьировался в диапазоне 0,1-1,2 мм. В качестве экстрагента использовалась дистиллированная вода (гидромодуль 1:10).

Исследования проводили на специально спроектированной лабораторной установке, позволяющей осуществлять как классическую водную экстракцию настаиванием, так и экстракцию с применением разреженной среды при различных параметрах давления (рисунок 1). Способ водно-вакуумной экстракции заключается в чередовании стадий извлечения целевых компонентов при атмосферном давлении и при вакуумировании.

Представленная вакуумно-экстракционная установка работает следующим образом: в колбу с толстым стеклом 1 загружается измельченная сырьевая чага, которая подвергается процессу предварительного вакуумирования путем включения вакуумного насоса 2 (стадия предварительного

вакуумирования). Далее чага заливается экстрагентом через мерную колбу с краником 3. Давление доводится до атмосферного и происходит настаивание (стадия экстракции при атмосферном давлении). С помощью термостата 4 осуществляется поддержание постоянной температуры экстракции. Продолжительность стадии выдержки задается планом эксперимента. Далее начинается стадия вакуумирования. Минимизировать потери экстракта во время настаивания и исключить попадание жидкости в процессе понижения давления среды помогает установленный сверху колбы 1 холодильник 5, в котором через отводы 6 циркулирует хладагент. Представленная конструкция удерживается штативом 7 и крепиться с помощью прижимных лапок 8. Для полного исключения попадания жидкости в вакуумный насос используется колба Бунзена 9, через которую происходит непосредственное подключение всей установки к вакуумному насосу 2.

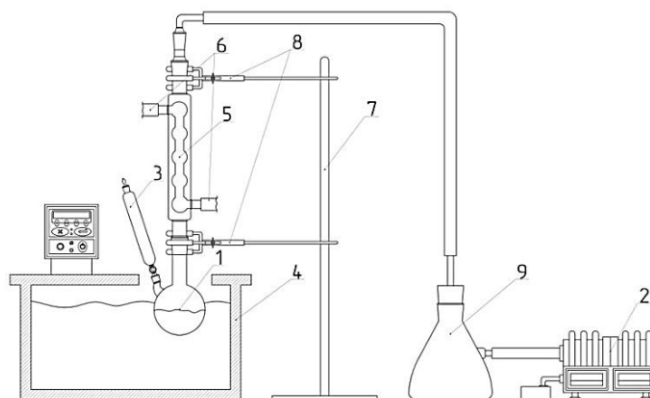


Рис. 1. Лабораторная версия вакуумно-экстракционной установки: 1) толстостенная колба с носиком; 2) вакуумный насос; 3) мерная колба с краником; 4) жидкостной термостат; 5) холодильник; 6) отводы холодильника; 7) штатив; 8) прижимные лапки; 9) колба Бунзена.

Согласно плану исследований процесса водно-вакуумной экстракции в результате экспериментов определялись продолжительности таких стадий как (рисунок 2):

- стадия предварительного вакуумирования сырьевой чаги;
- стадия настаивания при атмосферном давлении;
- стадия экстракции при вакуумировании.

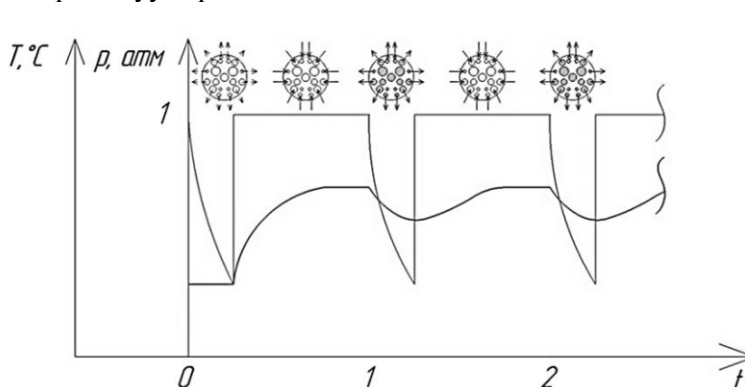


Рис. 2. Схема процесса водно-вакуумной экстракции

Результаты

Эксперимент по определению времени предварительного вакуумирования осуществлялся при поддержании постоянной температуры экстракции и времени настаивания экстракта в течение 60 минут. В колбу погружали измельченную сырьевую чагу и подвергали процессу предварительного вакуумирования в течение 5, 10, 15 и 20 минут при давлении среды 0.1 атм. Далее к сырью добавлялся заранее подогретый до 60 °С экстрагент и осуществляли процесс настаивания. Полученный экстракт сушили в течение 12-ти часов при температуре 70 °С до получения сухого остатка. Сухой остаток определяли весовым способом.

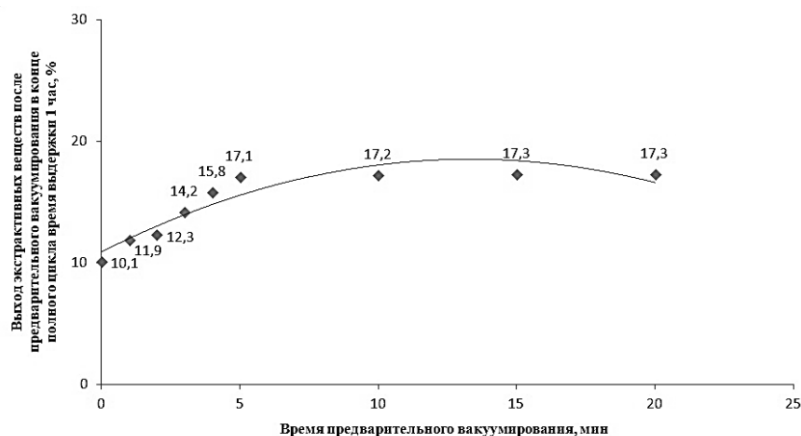


Рис. 3. График влияния времени предварительного вакуумирования на выход экстрактивных веществ

Результаты выхода экстрактивных веществ в зависимости от различных значений времени предварительного вакуумирования сырьевой чаги представлены на рисунке 3.

Исходя из полученных данных, было выявлено, что самым оптимальным временем протекания процесса предварительного вакуумирования является 5 минут, так как при дальнейшем увеличении времени концентрации извлекаемых веществ, оставалась неизменной.

Эксперимент по определению продолжительности стадии настаивания при атмосферном давлении осуществлялся следующим образом. Сырьевую чагу подвергали процессу предварительного вакуумирования в течение 5-ти минут, далее осуществлялось настаивание экстракта в течение 15, 30, 45 и 60 минут при постоянной температуре 60 °С. Вес получаемого экстракта (сухого остатка) определяли описанным выше способом. Результаты эксперимента представлены на рисунке 4.

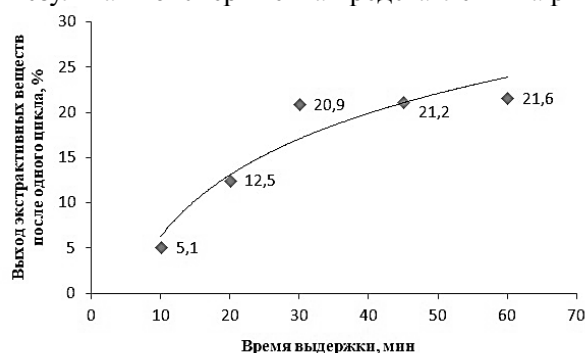


Рис. 4. График влияния продолжительности стадии настаивания при атмосферном давлении на выход экстрактивных веществ

Как видно из графика, наибольшее увеличение выхода экстрактивных веществ наблюдается при настаивании в течение 30 минут, далее происходит незначительный прирост показателей, исходя из этого, с целью сокращения временных затрат наиболее оптимальным временем настаивания следует считать 30 минут.

Эксперимент по определению оптимального времени экстракции при понижении давления среды (стадии вакуумирования) осуществлялся двумя способами: без предварительного вакуумирования сырьевой чаги и с включением данной стадии в эксперимент. Эксперименты проводились при тех же вышеупомянутых параметрах.

В первом случае чагу без предварительной дегазации настаивали подогретым экстрагентом в течение 30 минут при атмосферном давлении, далее осуществляли процесс экстракции при понижении давления (стадия вакуумирования). Время проведения стадии вакуумирования варьировалось в интервале 5, 10, 15 и 20 минут при давлении среды 0,1 атм.

Во втором случае сырьевую чагу подвергали процессу предварительного вакуумирования в течение 5-ти минут. Далее процесс протекал по схеме, описанной выше при сохранении параметров проведения эксперимента. Выход экстрактивных веществ определялся весовым методом по сухому остатку.

Результаты проведенных экспериментов по определению продолжительности стадии вакуумирования при различных способах подготовки сухого сырья представлены на рисунке 5.

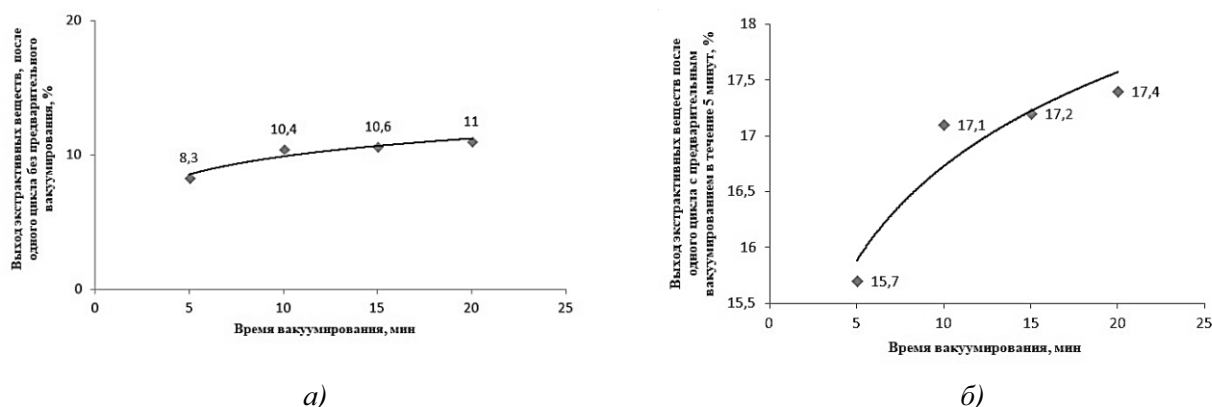


Рис. 5. Влияние продолжительности стадии вакуумирования на выход экстрактивных веществ: а) без стадии предварительного вакуумирования; б) с предварительным вакуумированием

Из представленных графиков видно, что в обоих случаях максимальный выход целевых компонентов достигается при продолжительности вакуумирования в течение 10 минут. Дальнейшее продолжение стадии понижения давления не оказывает влияния на эффективность экстракции. Включение стадии предварительной дегазации сухой чаги интенсифицирует последующий процесс экстракции, что выражается в увеличении выхода экстрактивных веществ на 15-18 % при равной продолжительности данной стадии.

Заключение

На сегодняшний день актуальным направлением промышленности и научных исследований является использования натурального растительного сырья при производстве лекарственных и косметических средств, а также пищевых добавок. Березовый гриб чага имеет достаточно высокий спрос у перечисленных сфер деятельности за счет того, что содержит огромное количество полезных для человеческого организма биологических веществ. Анализ применяемых методик и способов извлечения биологически активных веществ подтверждает актуальность исследований, посвященных интенсификации экстракционных процессов и разработке новых способов извлечения ценных компонентов из березового гриба чаги. Исходя из этого, был разработан способ водно-вакуумной экстракции чаги, заключающийся в чередовании режимов давления среды в аппарате, соответствующих различным стадиям тепломассообменных процессов.

Исследования показали, что предварительное вакуумирование сухого сырья и внедрение разреженной среды в процесс водной экстракции чаги позволяет интенсифицировать процесс и положительно влияет на выход и активность экстрактивных веществ. Для отработки режимных параметров и практической реализации данного способа проведены экспериментальные исследования по определению продолжительности каждой стадии процесса водно-вакуумной экстракции относительно максимального выхода экстрактивных веществ. Экспериментальным путем определены следующие оптимальные временные параметры отдельных стадий относительно максимального выхода экстрактивных веществ. Продолжительность стадии предварительного вакуумирования сухого сырья составляет 5 минут. Настаивание при атмосферном давлении оптимально осуществлять в течение 30 минут, а последующее вакуумирование - в течение 10 минут. Доказано, что внедрение стадии предварительного вакуумирования сухого материала позволяет интенсифицировать последующий процесс экстракции и увеличить выход экстрактивных веществ на 16-18 %. По результатам представленной работы определена оптимальная схема проведения процесса водно-вакуумной экстракции чаги, которая заключается в следующем. Измельченную сырьевую чагу с размером частиц от 0,1 до 1,2 мм, необходимо подвергнуть процессу предварительного вакуумирования в течение 5-ти минут при давлении 0.1 атм. Далее произвести залив заранее подогретого до 60 °С экстрагента и осуществить настаивание при атмосферном давлении с поддержанием данной температуры на протяжении 30 минут.

После этого понизить атмосферное давление до значения 0.1 атм в течении 10 минут. Полученный экстракт необходимо отделить от шрота и высушить.

Указанные параметры обеспечивают эффективность процесса экстракции и способствуют получению экстрактов с высокими терапевтическими свойствами.

Литература

1. Губернаторов В.В., Хасаншин Р.Р., Сафин Р.Р. Применение чаги в медицине и биомедицинских технологиях / В сборнике: Молодежь и XXI век - 2017. материалы VII Международной молодежной научной конференции: в 4 томах. 2017. С. 296-298.
2. Шашкина М.Я., Шашкин П.Н., Сергеев А.В. Химические и медико-биологические свойства чаги (обзор) / Химико-фармацевтический журнал. 2006. Т. 40. № 10. С. 37-44.
3. Абрамова Д.Ф., Зобов В.В., Выштакалюк А.Б., Кулеева И.Ш., Сысоева Е.В., Сысоева М.А. Антиоксидантные свойства композитов меланина чаги с селенометионином *in vitro* / В сборнике: Пищевые технологии и биотехнологии. материалы XVI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием, посвященной 150-летию Периодической таблицы химических элементов: в 3 частях. 2019. С. 228-231.
4. Шиврина А.Н., Ловягина Е.В., Платонова Е.Г. О химическом составе чаги / Чага и ее лечебное применение при раке IV стадии. Л., 1959. С. 55-62.
5. Корсун В.Ф., Краснопольская Л.М., Корсун Е.В., Авхукова М.А. Противоопухолевые свойства грибов. - М.: Практическая медицина, 2012. - 210 с.
6. Liuping Fan, Shaodong Ding, Lianzhong Ai, Kequan Deng(2012) A water-soluble polysac-charide from chaga mushroom had potential as a natural antitumor agent with immunomodulatory activity. // CarbohydrPolym. 2012 Oct 1 ;90(2):870-4. Epub 2012 Jun 17. PMID: 22840014
7. Safin R.R., Mukhametzyanov S.R., Gubernatorov V.V. Water vacuum-oscillating extraction of chaga / В сборнике: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. International Scientific-Practical Conference on Quality Management and Reliability of Technical Systems 2019. 2019. С. 012086.
8. Liya Liang, Zesheng Zhang and Hao Wang 2009 Antioxidant activities of extracts and subfractions from *Inonotus Obliquus* International Journal of Food Sciences and Nutrition 60:2 175-84
9. Сафин Р.Г., Губернаторов В.В., Сафина А.В., Хузеев М.В. Обзор современных исследований в области извлечения биологически активных веществ из березового гриба чага для фармацевтических и пищевых отраслей промышленности / Деревообрабатывающая промышленность. 2019. № 3. С. 93-103.
10. Mazurkiewicz W 2006 Analysis of aqueous extract of *Inonotus obliquus* Acta Poloniae Pharmaceutica 63:6 497-501
11. Сафина А.В., Губернаторов В.В., Гараев Р.Р., Разумов Е.Ю. Интенсификация процесса водной экстракции чаги путем периодического понижения давления среды / Деревообрабатывающая промышленность. 2017. № 2. С. 50-53.
12. Sung Hak Lee. Antitumor activity of water extract of a mushroom, *Inonotus obliquus*, against HT-29 human colon cancer cells / Sung Hak Lee, Hee Sun Hwang, Jong Won Yun // Phytotherapy research. P. -1784-1789.
13. Razumov E.Y., Safin R.R., Sysoeva M.A., Khabibrakhmanova V.R., Gubernatorov V.V. Intensification of water extraction process of chaga by means of recurrent pressure reduction of the media / В сборнике: 18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2018. Conference proceedings. 2018. С. 835-842.
14. Safin R, Razumov E, Khasanshin R, Gubernatorov V and Saerova K 2018 Effect of growth conditions on qualitative characteristics of chaga mushroom Int. Multidisciplinary Sci. GeoConf. Surveying Geology and Mining Ecology Management (SGEM 18th.) 781-88
15. Разумов Е.Ю., Сафин Р.Р., Саерова К.В., Губернаторов В.В., Губернаторова А.Е. Влияние условий произрастания на качественные показатели чаги / Деревообрабатывающая промышленность. 2018. № 2. С. 51-57.

©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; Губернаторов В.В. – аспирант кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: valera_gub@mail.ru; Сафин Р.Р. – д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: cfaby@mail.ru.

UDC 66.061

DETERMINATION OF THE DURATION OF INDIVIDUAL STAGES OF WATER -VACUUM EXTRACTION OF INONOTUS OBLIQUUS

A.V. Safina, V.V. Gubernatorov, R.R. Safin

Inonotus obliquus or chaga birch mushroom has a fairly wide range of applications in the cosmetic, food and pharmaceutical industries due to the wide range of biologically active substances it contains. The analysis of foreign and domestic studies testifies to the ongoing research in the field of extraction of valuable components from chaga, however, issues of intensification of processes and the development of new methods of extraction remain topical. One of these methods is the water-vacuum extraction of chaga, which consists in alternating the stages of the process at atmospheric and reduced pressure. The aim of the study is to determine the optimal time parameters of the individual stages of the water-vacuum extraction of chaga to optimize the operating parameters of the process. The object of the study was chaga collected in forest plantations in central Russia in the spring season, and crushed to particles ranging in size from 0.1 to 1.2 mm. The experiments were carried out on a laboratory version of a vacuum extraction unit, which allows for the classical infusion and extraction of chaga at various variations in the pressure of the medium. Studies have shown that preliminary evacuation of dry raw materials and the introduction of a rarefied medium into the process of water extraction of chaga makes it possible to intensify the extraction process and has a positive effect on the yield and activity of extractive substances. It has been established that the preliminary evacuation of crushed chaga makes it possible to increase the efficiency of subsequent extraction and to increase the yield of valuable components by 15-18%. The optimal time for this stage was 5 minutes. The effective duration of the infusion step at atmospheric pressure was 30 minutes, and the subsequent evacuation is expediently carried out for 10 minutes. Based on the results of the presented work, the optimal scheme for carrying out the process of water-vacuum extraction of chaga was determined.

Keywords: chaga birch mushroom, water extraction, vegetable raw materials, rarefied medium, extractive substances.

References

1. Gubernatorov V.V., Khasanshin R.R., Safin R.R. The use of chaga in medicine and biomedical technologies / In the collection: Youth and the XXI century – 2017. materials of the VII International Youth Scientific Conference: in 4 volumes, 2017. pp. 296-298. (In Russ.).
2. Shashkina M. Ja., P. N. Shashkin, A. V. Sergeev., Chemical and medico biological properties of chaga (*Inonotus obliquus*) / Pharmaceutical Chemistry Journal, Russia, vol. 40/ issue 10, pp. 37-44, 2006. (In Russ.).
3. Abramova D. F., Zobov V. V., Vyshtakalyuk A. B., Kuleeva I. Sh., Sysoeva E. V., Sysoeva M. A. Antioxidant properties of chaga melanin composites with selenomethionine in vitro / In the collection: Food technologies and biotechnologies. materials of the XVI All-Russian Conference of Young scientists, postgraduates and students with international participation, dedicated to the 150th anniversary of the Periodic Table of Chemical Elements: in 3 parts. 2019. pp. 228-231. (In Russ.).
4. Shivrina A. N., Lovyagina E. V., Platonova E. G. On the chemical composition of chaga / Chaga and its therapeutic use in stage IV cancer. L., 1959. pp. 55-62. (In Russ.).
5. Korsun V. F., Krasnopol'skaya L. M., Korsun E. V., Avkhukova M. A. Antitumor properties of mushrooms. - M.: Practical medicine, 2012. pp. 210. (In Russ.).
6. Liuping Fan, Shaodong Ding, Lianzhong Ai, Kequan Deng (2012) A water-soluble polysac-charide from chaga mushroom had potential as a natural antitumor agent with immunomodulatory activity. // CarbohydrPolym. 2012 Oct 1 ;90(2):870-4. Epub 2012 Jun 17. PMID: 22840014.
7. Safin R.R., Mukhametzyanov S.R., Gubernatorov V.V. Water vacuum-oscillating extraction of chaga / In the collection: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. International Scientific-Practical Conference on Quality Management and Reliability of Technical Systems 2019. 2019. C. 012086.
8. Liya Liang, Zesheng Zhang and Hao Wang 2009 Antioxidant activities of extracts and subfractions from *Inonotus Obliquus* International Journal of Food Sciences and Nutrition 60:2 175-84.
9. Safin R. G., Gubernatorov V. V., Safina A.V., Khuzeev M. V. Review of modern research in the field of extraction of biologically active substances from the birch fungus chaga for pharmaceutical and food industries / Woodworking industry. 2019. No. 3. pp. 93 -103. (In Russ.).

10. Mazurkiewicz W 2006 Analysis of aqueous extract of *Inonotus obliquus* Acta Poloniae Pharmaceutica 63:6 497-501.
11. Safina A.V., Gubernatorov V. V., Garaev R. R., Razumov E. Yu. Intensification of the process of water extraction of chaga by periodically lowering the pressure of the medium / Woodworking industry. 2017. No. 2. pp. 50-53. (In Russ.).
12. Sung Hak Lee. Antitumor activity of water extract of a mushroom, *Inonotus obliquus*, against HT-29 human colon cancer cells / Sung Hak Lee, Hee Sun Hwang, Jong Won Yun // Phytotherapy research. P.-1784-1789.
13. Razumov E.Y., Safin R.R., Sysoeva M.A., Khabibrakhmanova V.R., Gubernatorov V.V. Intensification of water extraction process of chaga by means of recurrent pressure reduction of the media / В сборнике: 18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2018. Conference proceedings. 2018. С. 835-842.
14. Safin R, Razumov E, Khasanshin R, Gubernatorov V and Saerova K 2018 Effect of growth conditions on qualitative characteristics of chaga mushroom Int. Multidisciplinary Sci. GeoConf. Surveying Geology and Mining Ecology Management (SGEM 18th.) 781-88.
15. Razumov E. Yu., Safin R. R., Serova K. V., Gubernatorov V. V., Gubernatorova A. E. The influence of growing conditions on the quality indicators of chaga / Woodworking industry. 2018. No. 2. pp. 51 -57. (In Russ.).

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

УДК 674.613

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ФАНЕРЫ

Е.М. Разиньков, Т.Л. Ищенко

Обоснованием проводимого исследования является доказательство целесообразности установки гильотинных ножниц для прирубки продольных кромок кускового шпона, остающихся после раскроя ленты шпона на форматные листы, рядом с автоматическими гильотинными ножницами для раскроя ленты шпона на форматные листы, что уменьшает трудозатраты. Кроме того, необходимо было исследовать: влияние диаметра чурака на количество форматных листов шпона с тем, чтобы определить количество кускового шпона, оставшегося от прирубки ленты шпона на форматные листы; зависимость длины ленты шпона из чурака цилиндрической формы ленте от диаметра чурака при разных толщинах шпона; зависимость годового количества сухого шпона разных сортов при различном диаметре чураков.

Методами исследования являлись аналитические расчеты с получением расчетных формул, а также компьютерные расчеты ряда параметров.

Результаты и выводы работы показывают, что гильотинные ножницы для прирубки кускового шпона целесообразно устанавливать между двумя линиями лущения рядом с автоматическими гильотинными ножницами. Кроме того установлено, что с повышением сырья 1-го сорта качественный выход шпона высших сортов (Элита и 1-ый) можно увеличить в основном за счет уменьшения шпона более низкого (2-го) сорта.

Ключевые слова: фанера, шпон, деловые куски шпона, гильотинные ножницы, форматные листы шпона, чурак, качественный выход шпона

Введение

При лущении чурака в лущильном станке сначала удаляется шпон-рванина, а затем по конвейеру идут деловые куски, которые после прирубки продольных кромок в дальнейшем сращиваются между собой в форматные листы и используются для производства фанеры. В отечественной практике обычно отбор этих кусков производится вручную сразу после выхода их из лущильного станка. Станок для

прирубки продольных кромок этих кусков устанавливается между двумя лущения тоже почти рядом с лущильным станком в месте отбора кусков рабочими. Станок работает в ручном режиме. В то же время при форматной резке на автоматических ножницах ленты шпона (которая идет вслед за деловыми кусками) тоже образуется кусковой шпон, который рабочими вручную или на электрокаре перевозится назад к ножницам, работающим в ручном режиме. Это, с одной стороны создает технологический противопоток, а с другой – увеличивает трудозатраты. Поэтому, одной из задач достижения указанной в аннотации цели работы являлось доказательство установки ножниц, работающих в ручном режиме, рядом с автоматическими ножницами. Это позволит в одном месте отбирать кусковой шпон, идущий после шпона-рванины и кусковой шпон, образующийся в виде остатков от ленты шпона при ее раскросе на форматные листы на автоматических ножницах.

При расчете количества деловых кусков образующихся после раскроса ленты шпона на форматные листы наш подход сводился к следующему. В настоящее время на фанерные отечественные и зарубежные предприятия поступает сырье диаметром около 26 см, в лучшем случае – до 36 см [1 – 2]. По данным Глебова И.Т., Глебова В.В, Волинского В.Н.и др. [3 – 4] после удаления шпона-рванины и деловых кусков остается чурок цилиндрической формы диаметром около 20 – 30 см. По данным Волинского В.Н., Лукаша А.А. [3, 5-6] после лущения чурака остается недолущенная часть (карандаш) диаметром около 8 см.

Кроме того решали другие задачи цели работы, которые заключались в определении основных параметров древесного сырья, количества сухого шпона при различном диаметре чурака, влияния сортового состава древесного сырья на качественный выход шпона.

Материалы и методы

При расчетах ряда параметров качественного выхода шпона от диаметра чурака известная методика расчета исследуемых параметров по формулам очень громоздкая и занимает очень много времени [1]. Мы воспользовались компьютерной программой «BALS», разработанной на кафедре механической технологии древесины ВГЛТУ.

Материалом исследования были чурок и лущеный шпон в технологии фанеры. При определении количества деловых кусков нами была разработана методика расчета, которая сводилась к следующему. Исходя из того, что лента шпона получается из полого цилиндра с наружным диаметром 20 – 30 см и внутренним – 8 см, то объем древесины в чураке из которой получается лента шпона определится по формуле

$$V_{шл} = V_{ч} - V_{к} \quad (1)$$

где $V_{шл}$ – объем древесины в чураке из которой получается лента шпона (объем древесины в ленте шпона), м³;

$V_{ч}$ – объем чурака в виде цилиндра, м³;

$V_{к}$ – объем карандаша в чураке, м³.

При этом

$$V_{шл} = \frac{\pi \cdot d_{ч}^2 \cdot L_{ч}}{4} - \frac{\pi \cdot d_{к}^2 \cdot L_{к}}{4} = \frac{1}{4} \pi \cdot L_{ч} (d_{ч}^2 - d_{к}^2), \quad (2)$$

где $d_{ч}$ – диаметр чурака в виде цилиндра, м (0,2 – 0,3);

$d_{к}$ – диаметр карандаша, м (0,08);

Количество листов шпона из объема древесины $V_{шл}$ определится как

$$N_{л} = \frac{V_{шл}}{V_{лш}}, \quad (3)$$

Где $N_{л}$ – количество листов шпона в ленте, шт;

$V_{лш}$ – объем 1 листа шпона, м³.

При этом

$$V_{лш} = l \cdot b \cdot s, \quad (4)$$

где l , b и s – соответственно длина, ширина (с учетом усушки шпона в сушилке) и толщина шпона, м³.

Для примера при длине и ширине шпона 1,6 м (в расчете на обрезную фанеру форматом 1,525 x 1,525 м) с учетом усушки шпона величина b будет равна около 1,8 м.

Подставляя из формул 2 и 4 значения в формулу 3, получим

$$N_{\text{л}} = \frac{\frac{1}{4}\pi \cdot L_{\text{ч}}(d_{\text{ч}}^2 - d_{\text{к}}^2)}{l \cdot b \cdot s}, \quad (5)$$

Длина ленты из чурака цилиндрической формы определим по формуле (м)

$$L_{\text{л}} = l \cdot N_{\text{л}} \quad (6)$$

или

$$L_{\text{л}} = \frac{\frac{1}{4}\pi \cdot L_{\text{ч}} \cdot l \cdot (d_{\text{ч}}^2 - d_{\text{к}}^2)}{l \cdot b \cdot s} = \frac{\frac{1}{4}\pi \cdot L_{\text{ч}} \cdot (d_{\text{ч}}^2 - d_{\text{к}}^2)}{b \cdot s}, \quad (7)$$

Результаты

Для определения фактической длины ленты шпона из чурака цилиндрической формы сведем полученные нами вычисления в табл. 1 и 2. Для примера в таблице 1 приняты значения толщин получаемого шпона (величина s) 1,15; 1,5 и 2,0 мм.

Таблица 1 – Количество листов шпона в ленте при различных толщинах получаемого шпона

Диаметр чурака, $d_{\text{ч}}$, м	Объем чурака в виде цилиндра, $V_{\text{ч}}$, м ³	Объем карандаша, $V_{\text{к}}$, м ³	Объем древесины в ленте шпона, $V_{\text{шл}}$, м ³	Количество листов шпона в ленте в шт ($N_{\text{л}}$) при толщине шпона в м (s)		
				0,00115	0,0015	0,0020
0,20	0,0502	0,08	0,0422	11,31	8,68	6,50
0,22	0,0608	0,08	0,0528	14,16	10,86	8,15
0,24	0,0723	0,08	0,0643	17,24	13,20	9,92
0,26	0,0849	0,08	0,0769	20,62	15,82	11,86
0,28	0,0980	0,08	0,0900	24,13	18,52	13,89
0,30	0,1130	0,08	0,1050	28,15	21,60	16,20

Таблица 2 – Длина ленты шпона и остатки кускового шпона при раскрое ленты на форматные листы

Диаметр чурака, $d_{\text{ч}}$, м	Длина ленты шпона в м ($L_{\text{л}}$) при толщине шпона в м (s)			Остатки кускового шпона при раскрое ленты на форматные листы в % от длины ленты с форматными листами при толщине шпона в м (s)		
	0,00115	0,0015	0,0020	0,00115	0,0015	0,0020
0,20	20,36	15,61	11,71	2,74	7,83	7,69
0,22	25,49	19,54	14,66	1,13	7,82	1,84
0,24	31,03	23,79	17,84	1,39	1,51	9,27
0,26	37,12	28,46	21,34	3,00	5,18	7,25
0,28	43,43	33,30	24,97	0,54	2,81	6,41
0,30	50,67	38,85	29,14	0,53	2,78	1,23

В таблице 2 остатки кускового шпона при раскрое ленты на форматные листы в % от длины ленты с форматными листами при толщине шпона в м были определены нами следующим образом. Для этого пользовались данными таблицы 1 по определению количества листов шпона в ленте в шт ($N_{\text{л}}$) при толщине шпона в м (s). Так, например, количество листов шпона в ленте в шт ($N_{\text{л}}$) при толщине шпона 0,00115 м и при диаметре чурака 0,2 м составило 11,31 шт. Следовательно при раскрое ленты шпона на форматные листы шпона в виде кускового будет 0,31 м длины. При этом в процентном отношении это составляет 2,74 % ($0,31 : 11,31 \times 100 = 2,74$). На полученных нами графиках (рис. 1 и 2) наглядно видны получаемые зависимости количества листов шпона и длины ленты шпона от диаметра чурака цилиндрической формы.

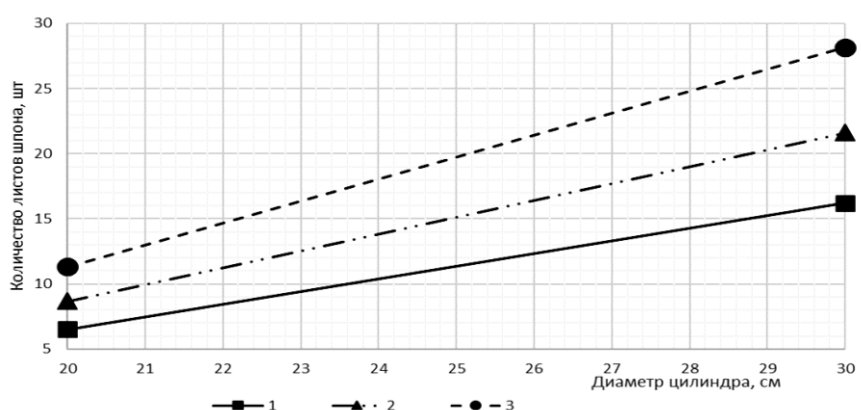


Рис.1. Зависимость количества листов шпона в ленте от диаметра чурака (диаметра цилиндра) при толщинах шпона в мм: 1 – 1,15; 2 – 1,5 и 3 – 2,0

Как следует из таблицы 2 остатки кускового шпона при раскрое ленты на форматные листы составляют 0,53 – 2,74% от длины ленты с форматными листами при толщине шпона толщиной 1,15 мм; 1,51-7,92% - при толщине шпона 1,5 мм и 1,23-9,27% - при толщине шпона 2,0 мм. Эти значения довольно существенные и на фанерных предприятиях с ними надо дополнительно работать (производить прирубку продольных кромок такого шпона, его сушку в паровых сушилках, ребросклеивание). На графиках рис. 1 и 2 наглядно видны получаемые зависимости количества листов шпона и длины ленты шпона от диаметра чурака цилиндрической формы. Чтобы оценить объемы такого кускового шпона для предприятия, например, с реальной годовой мощностью оцилиндрованных чураков 60 000 м³ объем сырого шпона в ленте составит около 90,6% (0,0769:0,0849/100, табл.1), т.е. около 54 360 м³. При этом диаметр чурака был принят равным 26 см. При лущении шпона толщиной 1,5 мм кускового шпона при таком диаметре чурака получается 5,18% от длины ленты (или то же самое - от объема ленты шпона) (табл. 2), что составляет большую величину - 2816 м³. Таким образом, доказательным является то, что гильотинные ножницы для прирубки кускового шпона целесообразно устанавливать между двумя линиями лущения параллельно автоматическим гильотинным ножницам, которые прирубают ленту шпона на форматные листы, что значительно уменьшит трудозатраты работающих.

При определении основных параметров древесного сырья, количества сухого шпона при различном диаметре чурака, влияния сортового состава древесного сырья на качественный выход шпона (для примера) исходили из следующего. Постоянными параметрами в этих расчетах были выбраны реальные их значения, которые используются на фанерных предприятиях, а именно: годовая производственная мощность фанерного цеха, тыс. м³ – 30; формат фанеры, м х м – 1, 525 х 1,525; толщина фанеры, мм – 9; толщина шпона, мм – 1,5; слойность фанеры – 7; выпуск фанеры толщиной 9 мм, % - 100; порода древесины – береза; потери на испытания, % - 1,0; потери на раскряжевку и оторцовку кряжа, % - 3; потери на отходы пакета, образующиеся при сортировке шпона, прирубке и ребросклеивании, изготовлении лент для починки шпона, % - 3,0; сортовой состав древесного сырья, %: 1 сорт -35, 2-ой сорт – 65.

Зависимость расхода кряжей на 1 м³ фанеры от диаметра чурака приведена в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты расчетов расхода сырья в зависимости от диаметра чурака

Расход сырья	Единица измерения	Диаметр чурака, м		
		0,25	0,30	0,35
Расход кряжей на годовую программу фанеры 30 тыс. м ³	м ³	72300	71700	67200
Расход кряжей на единицу продукции	м ³ /м ³ фанеры	2,41	2,39	2,24

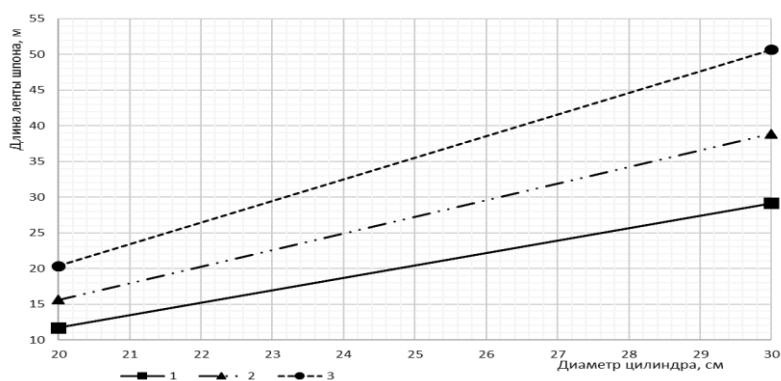


Рис. 2. Зависимость длины ленты шпона из чурака цилиндрической формы ленте от диаметра чурака (диаметра цилиндра) при толщинах шпона в мм: 1 – 1,15; 2 – 1,5 и 3 – 2,0

Как следует из полученных данных с увеличением диаметра чурака от 0,25 до 0,35 м расход кряжей на производство 1 м³ фанеры снижается. Причем это снижение наиболее существенно при увеличении диаметра чурака с 0,30 до 0,35 м и достигает величины 2,24 м³/м³ вместо 2,41 м³/м³, т.е. снижается на 7,1% по отношению к диаметру чурака 0,25 м.

Результаты полученных нами результатов зависимости годового количества сухого шпона разных сортов при различном диаметре чураков приведены в таблице 4 и на рисунке 3.

Таблица 4 – Результаты расчетов качественного выхода шпона

Диаметр чурака, м	Всего шпона	Единица измерения	Выход шпона по сортам				
			Элита	1	2	3	4
0,25	24384,0	м ³	2390,64	8087,65	10196,00	3037,98	671,69
0,30	24381,8	м ³	2387,74	8082,12	10201,00	3039,23	671,62
0,40	24882,2	м ³	2433,93	8242,97	10416,70	3103,20	685,40

Результаты показывают, что увеличение диаметра чурака приводит к небольшому росту количества сухого шпона, что является положительным эффектом.

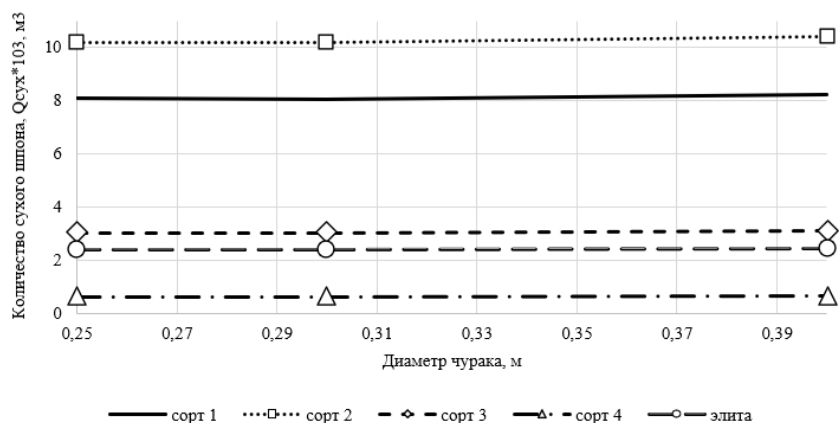


Рис. 3. Зависимость годового количества сухого шпона разных сортов при различном диаметре чураков

Результаты проведенных нами исследований зависимости качественного выхода шпона от сортового состава сырья представлены на рисунке 4. При этом количество сырья 1-го сорта варьировали от 25 до 35% (следовательно сырья 2-го сорта было 65 – 75%). Установили, что с повышением сырья 1-го сорта качественный выход шпона высших сортов (Элита и 1-ый) можно увеличить в основном за счет уменьшения шпона более низкого (2-го) сорта.

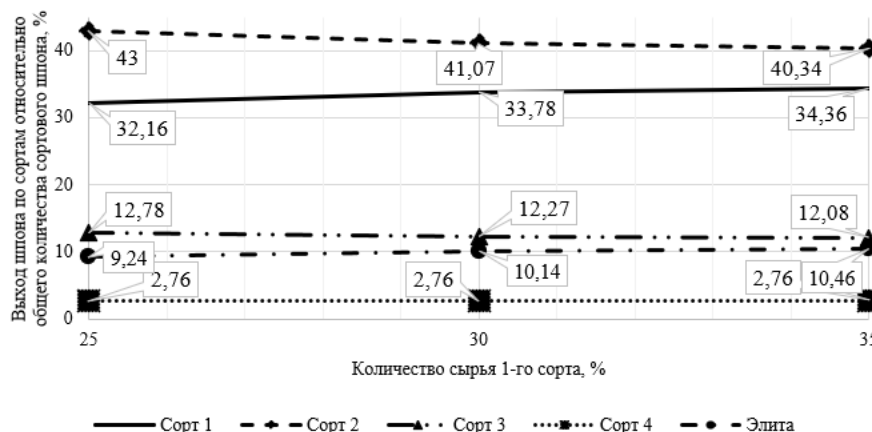


Рис. 4. Зависимость выхода шпона по сортам относительно общего количества сортового шпона от количества сырья 1-го сорта

Заключение

Доказано, что гильотинные ножницы для прирубки кускового шпона целесообразно устанавливать между двумя линиями лущения параллельно автоматическим гильотинным ножницам, которые прирубают ленту шпона на форматные листы, что значительно уменьшит трудозатраты работающих.

Установлено, что с повышением сырья 1-го сорта качественный выход шпона высших сортов (Элита и 1-ый) можно увеличить в основном за счет уменьшения шпона более низкого (2-го) сорта. При этом сортовой выход шпона сорта Элита увеличивается с 9,24 до 10,46%, а выход шпона 1 сорта увеличивается с 32,16 до 34,36%.

Литература

1. Разиньков Е.М. Технология и оборудование клееных материалов. Расчет расхода сырья и материалов в производстве фанеры. Методические указания к выполнению курсового и дипломного проектов для студентов очного и заочного обучения по направлению подготовки 35.03.02- Технология лесозаготовительных и деревоперерабатывающих производств, профиль «Технология мебели, материалов и изделий из древесины», «Дизайн мебели»/ Е.М. Разиньков, В.С.Мурзин, О.В. Лавлинская; Т.Л.Ищенко ВГБОУ ВО «ВГЛТУ» – Воронеж, 2018. – 35 с.
2. Разиньков Е. М. Технология и оборудование клееных материалов [Текст]: рек. УМО по образованию в обл. лесн. дела в качестве учеб. пособия для студентов высш. учеб. заведений / Е. М. Разиньков, В. С. Мурзин, Е. В. Кантиева; ВГЛТУ. - Воронеж, 2018. - 291 с. - Электронная версия в ЭБС ВГЛТУ.
3. Глебов И. Т. Оборудование для производства и обработки фанеры [Электронный ресурс] : учеб. пособие / И. Т. Глебов, В. В. Глебов. - СПб.; М.; Краснодар : Лань, 2013. - ЭБС "Лань".
4. Волынский В. Н. Технология клееных материалов [Электронный ресурс] : учеб.-справ. пособие / В. Н. Волынский. - СПб.; М.; Краснодар : Лань, 2012. - ЭБС "Лань".
5. Лукаш А. А. Технология клееных материалов [Электронный ресурс]: рек. УМО по образованию в области лесного дела в качестве учебного пособия для бакалавров вузов, обучающихся по направлению подготовки «Технология лесозаготовительных и деревоперерабатывающих производств /А. А. Лукаш. - СПб.: Издательство «Лань», 2014. - 144 с.- ЭБС Лань.
6. Лукаш А. А. Технология новых клееных материалов [Электронный ресурс]: рек. УМО по образованию в области лесного дела в качестве учебного пособия для бакалавров вузов, обучающихся по направлению подготовки «Технология лесозаготовительных и деревоперерабатывающих производств» /А. А. Лукаш.. - СПб.: Издательство «Лань», 2014. - 304 с - ЭБС Лань

© **Разиньков Е.М.** – д-р техн.наук, профессор кафедры механической технологии древесины ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова» (ФГБОУ ВО «ВГЛТУ»), e-mail: rasinkov50@mail.ru; **Ищенко Т.Л.** – канд.техн. наук, доцент кафедры механической технологии древесины ФГБОУ ВО «ВГЛТУ», e-mail: tl_ischenko@mail.ru.

UDK 674.613

IMPROVEMENT OF PLYWOOD TECHNOLOGY

E. M. Rasinkov, T. L. Ishchenko

The rationale for the study is the proof of the advisability of installing guillotine shears for cutting the longitudinal edges of lump veneer remaining after cutting the veneer strip into format sheets, next to automatic guillotine shears for cutting veneer strip into format sheets, which reduces labor costs. In addition, it was necessary to investigate: the effect of the block diameter on the number of formatted veneer sheets in order to determine the amount of lumpy veneer remaining after cutting the veneer strip onto the formatted sheets; dependence of the length of a strip of veneer from a block of a cylindrical shape to a strip on the diameter of a block with different thicknesses of veneer; dependence of the annual amount of dry veneer of different grades with different block diameters. The research methods were analytical calculations with obtaining calculation formulas, as well as computer calculations of a number of parameters. The results and conclusions of the work show that it is advisable to install guillotine shears for cutting lumpy wood chips between two peeling lines next to the automatic guillotine shears. In addition, it was found that with an increase in the 1st grade raw materials, the quality output of the veneer of the highest grades (Elite and 1st) can be increased mainly by reducing the veneer of the lower (2nd) grade.

Keywords: plywood, veneer, business veneer pieces, guillotine shears, formatted veneer sheets, churak, high-quality veneer output

References

1. Razinkov E.M. Technology and equipment of glued materials. Calculation of expense of raw materials and materials in production of plywood. Methodical instructions to implementation of course and degree projects for students of resident and correspondence course in the direction of preparation 35.03.02 Technologies of logging and wood processing productions, the profile "Technology of Furniture, Materials and Wood Products", "Design of Furniture" / E.M. Razinkov, V. S. Murzin, O. V. Lavlinskaya; T. L. Ishchenko of VGBOU IN "VGLTU" - Voronezh, 2018. - 35 pages.
2. Razinkov E. M. Technology and equipment of glued materials [Text]: rivers. UMO by training in the Region lesn. affairs in quality of studies. grants for students vyssh. studies. institutions / E. M. Razinkov, V. S. Murzin, E. V. Kantiyeva; VGLTA. - Voronezh, 2018. - 291 pages - the Electronic version in EBS VGLTU.
3. Glebov I. T. Equipment for production and processing of plywood [Electronic resource]: studies. grant / I. T. Glebov, V. V. Glebov. - SPb.; M.; Krasnodar: Fallow deer, 2013. - EBS "Fallow deer".
4. Volynsk V. N. Tekhnologiya of glued materials [Electronic resource]: studies. - sprav. grant / V. N. Volynsky. - SPb.; M.; Krasnodar: Fallow deer, 2012. - EBS "Fallow deer".
5. Lukash A. A. Technology of glued materials [Electronic resource]: rivers. UMO by training in the field of forest matter in quality of the manual for bachelors of the higher education institutions which are trained in the direction of preparation "Technology of logging and wood processing productions. A. Lukash. - SPb.: Lan publishing house, 2014. - 144 pages - EBS the Fallow deer.
6. Lukash A. A. Technology of new glued materials [Electronic resource]: rivers. UMO by training in the field of forest matter in quality of the manual for bachelors of the higher education institutions which are trained in the direction of preparation "Technology of logging and wood processing productions" / A. A. Lukash. - SPb.: Lan publishing house, 2014. - 304 with - EBS the Fallow deer

© **Rasinkov E.M.** – Grand PhD of Technical Sciences, Professor of the Department of Mechanical Wood Technology, Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov (VSUFT), e-mail: rasinkov50@mail.ru;
Ishchenko T.L. – PhD of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Mechanical Wood Technology, VSUFT, e-mail: tl_ischenko@mail.ru.

Химическая технология древесины

УДК 674.816.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИСТЬЕВ И КОРЫ ДЕРЕВЬЕВ СЕМЕЙСТВА SALICACEAE

Д.Б. Просвирников, Г.Р. Арсланова, А.В. Сафина, Р.Г. Сафин, Д.Ф. Зиатдинова

В работе представлена методика идентификации фенольных соединений, а именно кверцетина и салицина из коры и листьев осины и ивы, относящихся к семейству «Salicaceae», методом тонкослойной хроматографии (ТСХ). Проведено сравнительное исследование фенольных соединений листьев и коры, в результате которого были определены оптимальные режимные параметры извлечения целевых веществ. Определено, что максимальный выход салицина был получен из коры ивы. Его значение составило 1,35 % а.с.в. и было достигнуто при следующих режимных параметрах экстракции: концентрация раствора этилового спирта (экстрагента) – 60%, продолжительность экстракции – 45 мин, температура экстрагента – 75 °С. Максимальный выход кверцетина в размере 1,4% а.с.в. был получен из листьев осины, и достигнут при следующих режимных параметрах экстракции: концентрация раствора этилового спирта (экстрагента) – 60%, продолжительность экстракции – 30 мин, температура экстрагента – 50 °С.

Ключевые слова: семейство «Salicaceae», фенольные соединения, экстракция, ива, осина, кверцетин, салицин

Введение

Род тополь (*Populus*) и ива (*Salix*) – относят к общему семейству ивовые «Salicaceae». Представители данного семейства произрастают на всей территории Республики Татарстан и относятся к группе быстрорастущих пород, благодаря чему имеют важное экологическое значение [1].

К наиболее популярным видам данного семейства относят осину и иву. Данные породы являются наиболее перспективными видами растений с точки зрения их биологической активности, которая обусловлена наличием высоких концентраций фенольных соединений в химическом составе. На сегодняшний день учеными многих стран ведутся активные исследования фенольных веществ пород деревьев семейства «Salicaceae». В коре и листьях обнаружены фенолгликозиды (салицин, саликоротин, тремулацин, горькие гликозиды, популин и т.д.), флавоноиды (кверцетин, рутин, флавонолы, флаваноны и т.д.) [2,3,4]. Многие из них обладают противовоспалительными, регенерирующими, успокаивающими, обезболивающими свойствами [5]. Благодаря этим свойствам их активно используют в сельскохозяйственных, фармацевтических и косметических производствах [6].

Целью работы является исследование фенольных соединений листьев и коры и выявление оптимальных режимных параметров процесса экстракции (концентрация экстрагента, время экстракции, температура процесса), при которых наблюдается максимальный выход целевых веществ (фенольных соединений) - кверцетина и салицина в коре и листьях ивы и осины, произрастающих на территории Республики Татарстан

Методы и материалы

Объектами исследований являлись кора и листья ивы (*Salix*) и осины (*Populus tremula*) семейства (Salicaceae), собранные в Республике Татарстан в Лаишевском районе в период май-июнь 2018-2020 г. Извлечение общего количества фенольных соединений, в том числе кверцетина и салицина проводилось на установке для перколяционной экстракции (рис. 1).

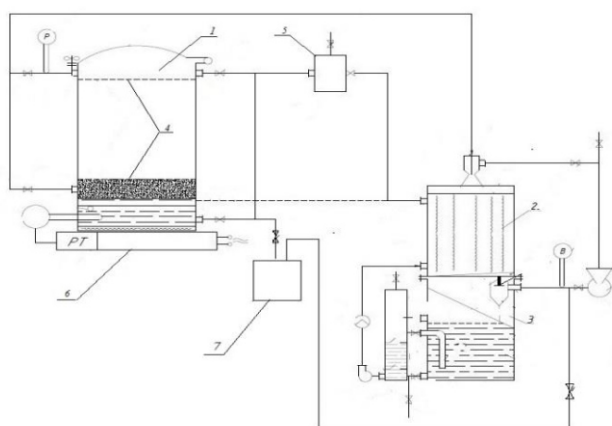


Рис. 1. Установка для экстракции древесной биомассы: 1 - экстракционная камера; 2 – холодильник; 3 - флорентинное устройство; 4 – сита; 5 – буферная емкость; 6 – нагреватель; 7 - кристаллизатор

В работе изменяли следующие величины: концентрация экстрагента C_p (спирт этиловый) – 40, 60 и 80% в водном растворе, продолжительность экстракции t , температура экстрагента t_p . Для коры ивы и осины температуры экстрагента составляли 50 и 75 °С, а для листьев – 25, 50 и 75 °С. Время экстракции для коры и для листьев обеих пород составляло 15, 30 и 45 мин. Соотношение сырье:экстрагент составляло 1:100. Полученные экстракты фильтровали с отделением взвешенной фракции и хранили в пластмассовых емкостях.

Идентификацию флавоноидов проводили с помощью цианидиновой пробы, в результате которой появлялось оранжевое окрашивание, а также методом тонкослойной хроматографии (далее – ТСХ) спиртовых извлечений в системе растворителей *n*-бутанол – уксусная кислота ледяная – вода (4:1:2) для идентификации кверцетина и этилацетат - муравьиная кислота – вода (80:13:7) для идентификации салицина [7,8].

На линию старта хроматографических пластинок «Sorbfil» с УФ детекцией наносили по 50 мкл спиртовых извлечений коры/листьев осины и ивы, полученных при разных режимах и по 5 мкл 0,05 % спиртового раствора стандартного образца (далее – СО) кверцетина (кверцетин гидрат, 95+% - фирмы Aldrich) и салицина (D(-) салицин, 99+% - фирмы Acros). Пробы наносили при помощи микрошприца МШ-10 (агат).

План эксперимента для коры представлен в таблице 1, для листьев – в таблице 2.

Подготовленные пластинки помещали в хроматографическую камеру, предварительно насыщенную системой растворителей в течение 1 часа. После прохождения системы растворителей не менее 11-12 см пластинки извлекали из камеры, подсушивали и просматривали в видимом и УФ свете при длине волн 254 и 366 нм [9].

Таблица 1 – План эксперимента для определения концентраций целевых веществ в коре ивы/осины

Получение извлечений (экстрактов) из коры ивы (κ1)/осины (κ2)			Определение концентраций целевых веществ			
Концентрация спирта, %	Время экстракции, мин	Температура а экстрагента, °С	ТСХ в системе n-бутанол – уксусная кислота ледяная – вода (4:1:2)		ТСХ в системе этилацетат - муравьиная кислота – вода (80:13:7)	
			№ трека на пластине	V нанесения пробы, мкл	№ трека на пластине	V нанесения пробы, мкл
			Пластина «Sorbfil» № 1- κ1/κ2		Пластина «Sorbfil» № 2- κ1/κ2	
40	15	50	1	50	1	50
		75	2	50	2	50
	30	50	3	50	3	50
		75	4	50	4	50
	45	50	5	50	5	50

		75	6	50	6	50
СО кверцетина 0,05 %			7	5	-	-
СО салицина 0,1 %			-	-	7	5
			Пластина «Sorbfil» № 3- κ1/κ2		Пластина «Sorbfil» № 4- κ1/κ2	
60	15	50	1	50	1	50
		75	2	50	2	50
		50	3	50	3	50
	30	75	4	50	4	50
		50	5	50	5	50
	45	75	6	50	6	50
СО кверцетина 0,05 %			7	5	-	-
СО салицина 0,1 %			-	-	7	5
			Пластина «Sorbfil» № 5- κ1/κ2		Пластина «Sorbfil» № 6- κ1/κ2	
80	15	50	1	50	1	50
		75	2	50	2	50
		50	3	50	3	50
	30	75	4	50	4	50
		50	5	50	5	50
	45	75	6	50	6	50
СО кверцетина 0,05 %			7	5	-	-
СО салицина 0,1 %			-	-	7	5

Таблица 2 – План эксперимента для определения концентраций целевых веществ в листьях ивы/осины

Получение извлечений (экстрактов) из листьев ивы (л1)/осины (л2)			Определение концентраций целевых веществ			
Концентрация спирта, %	Время экстракции, мин	Температура экстрагента, °С	ТСХ в системе n-бутанол – уксусная кислота ледяная – вода (4:1:2)		ТСХ в системе этилацетат - муравьиная кислота – вода (80:13:7)	
			№ трека на пластине	V нанесения пробы, мкл	№ трека на пластине	V нанесения пробы, мкл
			Пластина «Sorbfil» № 1-л1/л2		Пластина «Sorbfil» № 2- л1/л2	
40	15	25	1	50	1	50
		50	2	50	2	50
		75	3	50	3	50
	30	25	4	50	4	50
		50	5	50	5	50
		75	6	50	6	50
	45	25	7	50	7	50
		50	8	50	8	50
		75	9	50	9	50
СО кверцетина 0,05 %			10	5	-	-
СО салицина 0,1 %			-	-	10	5
			Пластина «Sorbfil» № 3- л1/л2		Пластина «Sorbfil» № 4- л1/л2	
60	15	25	1	50	1	50
		50	2	50	2	50
		75	3	50	3	50
	30	25	4	50	4	50
		50	5	50	5	50
		75	6	50	6	50
	45	25	7	50	7	50
		50	8	50	8	50

		75	9	50	9	50
СО кверцетина 0,05 %			10	5	-	-
СО салицина 0,1 %			-	-	10	5
			<i>Пластина «Sorbfil» № 5- л1/л2</i>		<i>Пластина «Sorbfil» № 6- л1/л2</i>	
80	15	25	1	50	1	50
		50	2	50	2	50
		75	3	50	3	50
	30	25	4	50	4	50
		50	5	50	5	50
		75	6	50	6	50
	45	25	7	50	7	50
		50	8	50	8	50
		75	9	50	9	50
СО кверцетина 0,05 %			10	5	-	-
СО салицина 0,1 %			-	-	10	5

После идентификации кверцетина/салицина в извлечениях пластинки сканировали при помощи планшетного сканера HP Scanjet 3670 и осуществляли их цифровую обработку с помощью компьютерной программы «Визуализатор Sorbfil» (г. Краснодар), реализующей метод денситометрической визуализации с получением спектров.

Количественное определение (концентрацию целевых веществ) кверцетина/салицина проводили методом абсолютной калибровки (внешнего стандарта) по градуировочному графику зависимости «масса вещества – площадь пика» (линейная аппроксимация).

Результаты экспериментальных исследований экстракции фенольных соединений коры и листьев деревьев семейства Salicaceae

На рисунке 2 представлен пример изображения хроматографической пластинки после нанесения на нее спиртовых извлечений коры осины и СО кверцетина 0,05 % при экстракции в 60% растворе спирта.

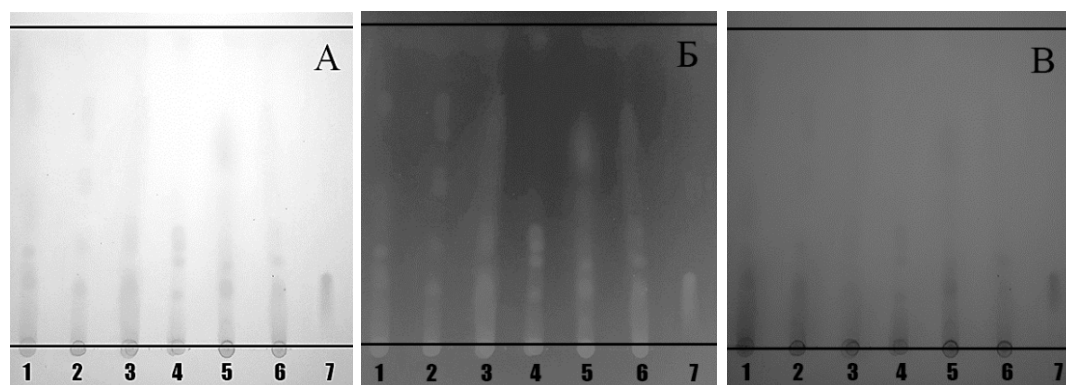


Рис. 2. Изображения хроматографической пластинки (кора осины, концентрация экстрагента $C_p=60\%$, идентификация кверцетина): А – в видимом свете; Б – в УФ-излучении при длине волны 366 нм; В - в УФ-излучении при длине волны 254 нм; условия экстракции (время экстракции t , мин/температура экстракции t_p , °C): трек 1 – 15/50, трек 2 – 15/75, трек 3 – 30/50, трек 4 – 30/75, трек 5 – 45/50, трек 6 – 45/75, трек 7 – СО кверцетина

Расчет пластинок сводился к определению площадей и интенсивности цветовых пятен с получением высоты и ширины пиков на хроматограмме (рис. 3). Каждый пик находится на соответствующем расстоянии от стартовой линии R_f . По данным значениям определялась площадь под пиками хроматограммы.

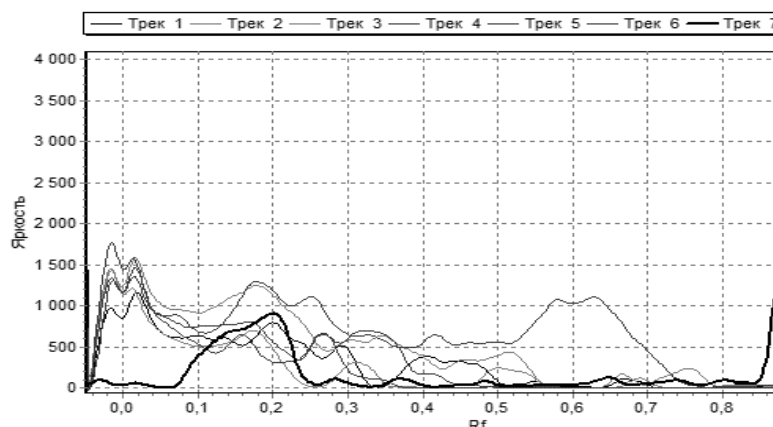


Рис. 3. Хроматограммы спиртовых извлечений из коры осины (концентрация экстрагента $C_p=60\%$, идентификация кверцетина)

Каждому пику соответствует своя высота и площадь под хроматограммой. По стандартному образцу (трек 7) (для которого известна концентрация и объем нанесения на пластину), а точнее по площади его пика, производилась линейная аппроксимация с площадями изучаемых пиков (треки 1-6). Через значения площадей для каждой пробы определялось количество вещества, содержащегося на пластине (рис. 4).

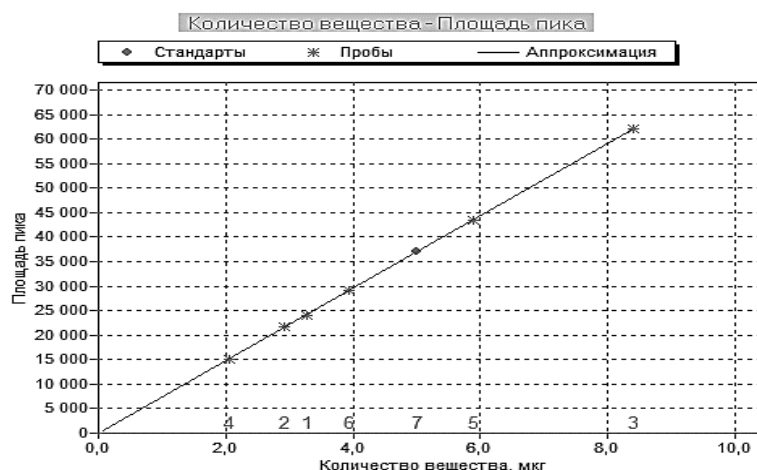
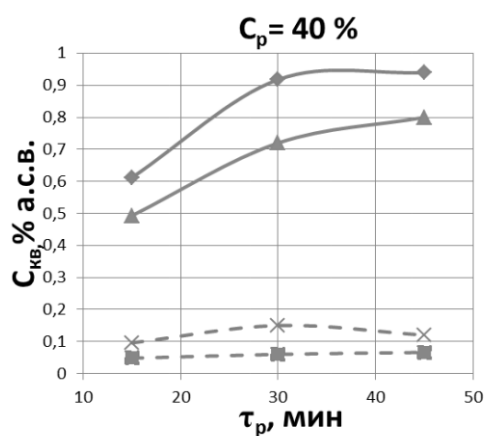


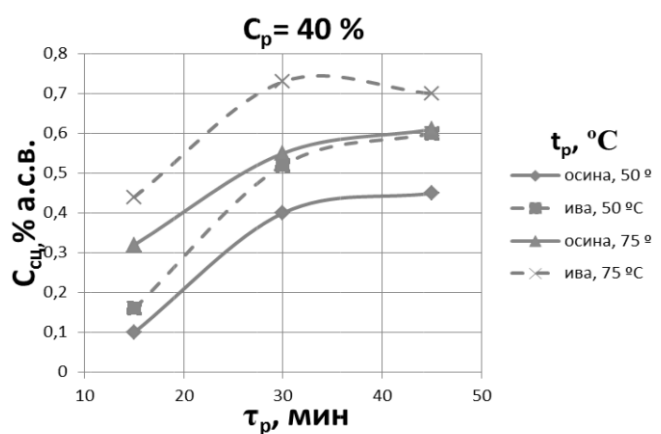
Рис. 4. Определение концентраций

Зная количество нанесенного на пластину экстракта, содержащего данное вещество, определялась его концентрация в исходном экстракте (мг/л). Далее через гидромодуль экстракции рассчитывался количественный выход целевого вещества из исходного сырья (кора или листья) в % а.с.в. Таким образом производилось определение концентраций кверцетина и салицина в экстрактах коры и листьев ивы и осины при концентрации экстрагента $C_p=40\%$, $C_p=60\%$, $C_p=80\%$.

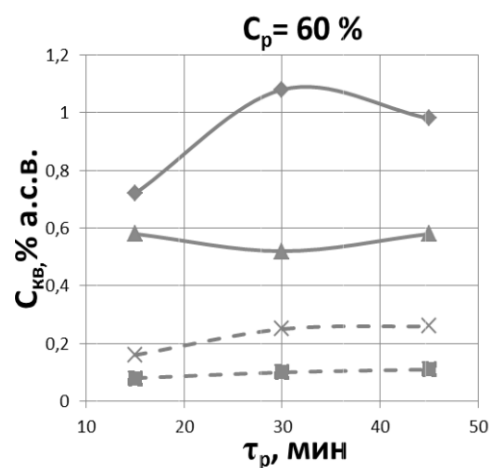
На рисунках 5 и 6 представлены сравнительные графики выхода кверцетина и салицина для коры обеих пород.



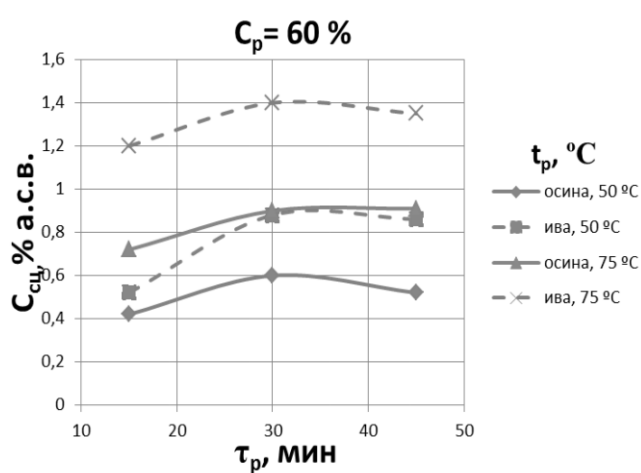
а)



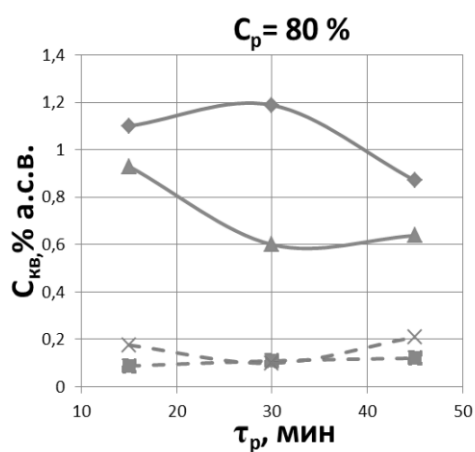
б)



б)



в)



в)

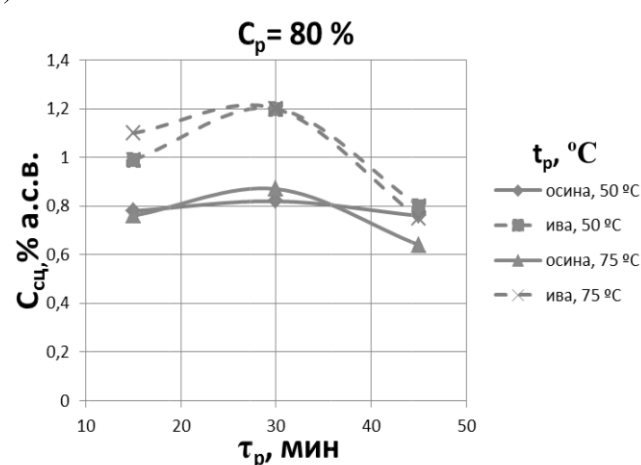


Рис. 5. Выход кверцетина из коры осины и ивы, % а.с.в. по времени при температурах экстрагента 50 и 75 °C и концентрации раствора этилового спирта: а) 40%; б) 60%; в) 80%

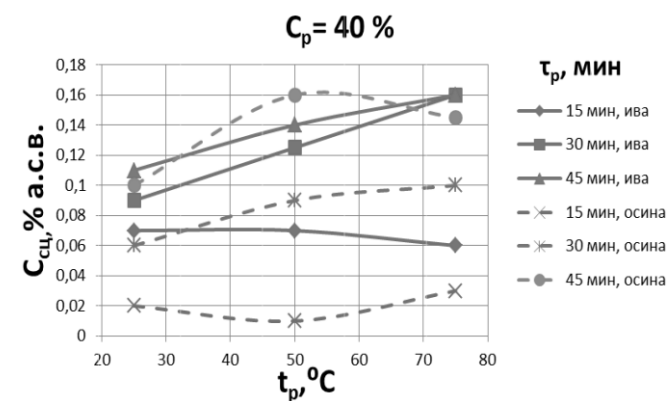
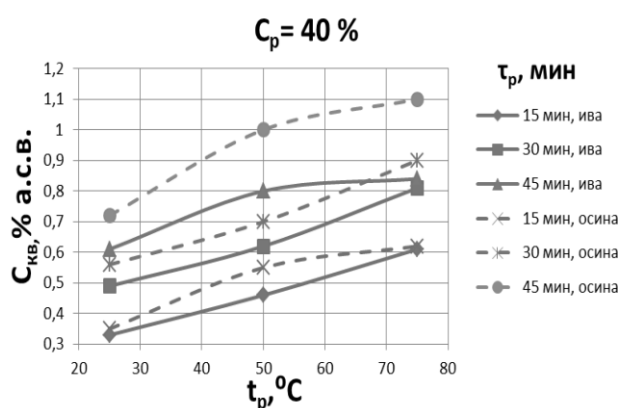
Рис. 6. Выход салицина из коры осины и ивы, % а.с.в. по времени при температурах экстрагента 50 и 75 °C и концентрации раствора этилового спирта: а) 40%; б) 60%; в) 80%

Сравнительные данные на рис. 5 показывают, что выход кверцетина, при экстракции коры деревьев семейства Salicaceae, может быть достигать 1,19 % а.с.в. Причем, независимо от концентрации экстрагента выход кверцетина из коры ивы в разы ниже, чем из коры осины. Поскольку выяснить исходное количественное содержание кверцетина в том или ином сырье не представляется возможным, а лишь косвенным путем через экстракт (причем в составе других флавоноидов), можно однозначно сделать вывод, учитывая равные условия экстракции, что в коре ивы содержится меньше данного вещества, чем в коре осины. Образование и биосинтез флавоноидов, как растительных метаболитов – производных углеводов, чрезвычайно сложный процесс, в котором играет роль большое количество факторов, поэтому установить причины столь различного содержания флавоноидов в изучаемом сырье, практически невозможно [10]. По характеру представленных данных можно видеть, что с повышением концентрации экстрагента выход кверцетина повышается, что особенно заметно для коры осины. Не столь заметное изменение выхода из коры ивы, очевидно, обуславливается малыми численными значениями выхода кверцетина. Причем при низких значениях концентрации экстрагента продолжительность процесса способствует увеличению выхода, а при высоких – наоборот. Возможно, продолжительное воздействие повышенных температур в условиях высококонцентрированных экстрагентов, способствует деструкции или изменению структуры флавоноидов, учитывая их углеводное происхождение, что сказывается на сниженном выходе вещества, определяемого по данным хроматографии [11]. Об этом также свидетельствует и влияние температуры экстракции. Так, при температуре 50 °С выход оказался больше, чем при температуре 75 °С. Следовательно более мягкие условия экстракции способствуют более полному извлечению кверцетина из коры осины.

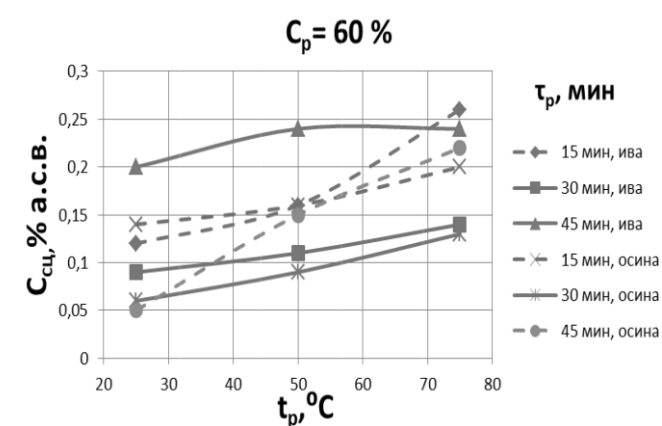
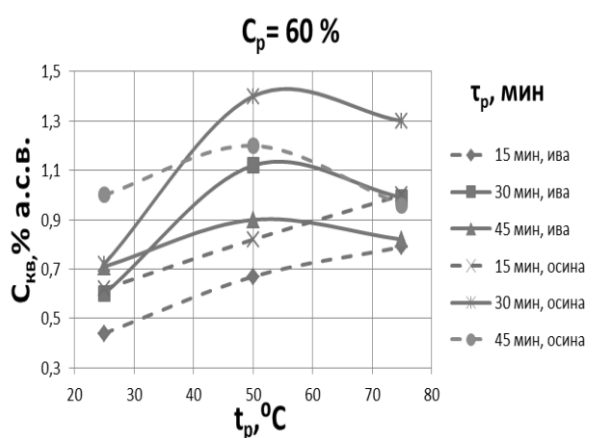
Стоит отметить, что в случае кверцетина, выделяемого из коры ивы, наблюдается иная картина в отношении температурного воздействия. Однако, разница между выходами кверцетина при разных температурах не такая заметная, как в случае с корой осины. Возможно, компонентный химический состав флавоноидов и фенольных соединений в целом у ивы отличный от структуры фенольных соединений осины, что сказывается на химических преобразованиях веществ при воздействии повышенных температур, и как следствие на их выход в экстракт [12]. Тем не менее, очевидная картина показывает существенное отличие в содержании кверцетина в коре изучаемых пород.

По характеру представленных данных по салицину также наблюдаются отличия по выходу искомого вещества. Большой выход салицина наблюдается при спиртовой экстракции коры ивы, чем осины. Такие данные хорошо согласуются с работами [13,14,15], в которых изучалось количественное извлечение фенологликозидов из растений интересующего нас семейства. Также видно, что на выход салицина существенно влияет температура экстракции. Так, при повышенных температурах (до 75 °С) выход салицина заметно больше как для коры осины, так и для коры ивы. В отличие от кверцетина, температурное воздействие не влияет на снижение выхода салицина. По-видимому, это связано с более устойчивой структурой фенологликозида [16]. Однако, продолжительное воздействие температуры (75 °С) способствует снижению выхода салицина до значений, соответствующих температуре 50 °С, что скорее всего связано с интенсификацией реакции гидролиза, способствующей частичной деструкции салицина до салицилового спирта, не идентифицируемого методом ТСХ.

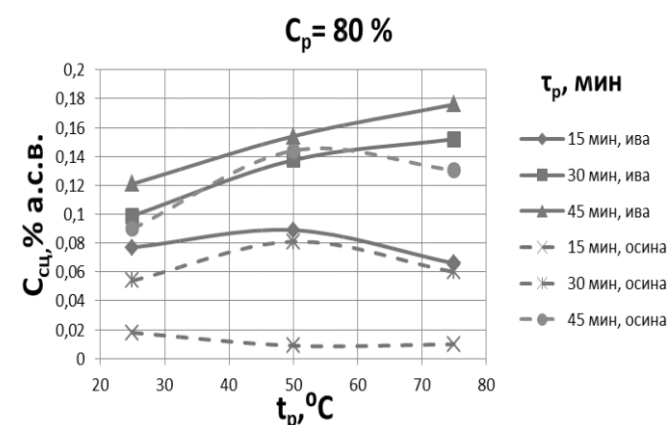
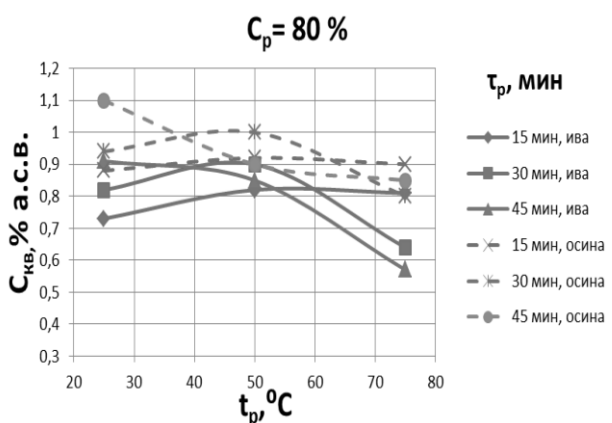
На рисунках 7 и 8 представлены сравнительные графики выхода кверцетина и салицина для листьев обеих пород.



а)



б)



в)

Рис. 7. Выход кверцетина из листьев осины и ивы, % а.с.в. в зависимости от температуры экстрагента при разной продолжительности экстракции и концентрации раствора этилового спирта: а) 40%; б) 60%; в) 80%

Рис. 8. Выход салицина из листьев осины и ивы, % а.с.в. в зависимости от температуры экстрагента при разной продолжительности экстракции и концентрации раствора этилового спирта: а) 40%; б) 60%; в) 80%

Как видно из рисунка 7 увеличение температуры экстракции в целом способствует увеличению выхода кверцетина из листьев обеих пород при концентрации экстрагента 40 %, а также с увеличением продолжительности процесса. Причем выход кверцетина из листьев осины заметно выше, чем из листьев ивы. Повышение концентрации экстрагента показывает неоднозначную картину извлечения кверцетина из листьев. Так, для ивы наблюдается повышение выхода с увеличением температуры с последующим снижением после 50-60 °С, причем при более коротком времени процесса наблюдается максимальный выход. В случае с осинкой, выход кверцетина увеличивается с температурой экстракции, и только для

самой продолжительной экстракции (45 мин) наблюдается снижение выхода после 50 °С. Дальнейшее повышение концентрации экстрагента до 80 % способствует незначительному увеличению выхода при небольших температурах, после чего наблюдается однозначный спад концентрации кверцетина в экстракте. По-видимому, высокие температуры также способствуют термодеструкции кверцетина и снижению растворимости самого кверцетина в высококонцентрированных растворах этанола. В целом, сильного количественного явного содержания кверцетина в листьях осины и ивы не наблюдается, как в случае с корой. Очевидно, это связано с тем, что биосинтез и накопление кверцетина в листьях обеих пород протекает по одинаковым механизмам, а распределение в одревесневшие структуры протекает по-разному [17].

В случае с салицином ситуация также неоднозначная. Судя по результатам на рисунке 7 в листьях ивы его немного больше, чем в листьях осины, поскольку выходы в экстракт подтверждают такое заключение. Продолжительная экстракция (до 45 мин) позволяет для обеих пород практически во всех случаях получить максимальный выход салицина. Повышение температуры также в целом способствует повышению выхода целевого вещества, но при концентрации экстрагента 80%, увеличение температуры больше 50 °С напротив, негативно влияет на выход салицина.

Для выявления оптимальных режимов экстракции кверцетина и салицина из растительного сырья, максимальные значения выходов сведем в таблицу 3.

Таблица 3 – Максимальные выходы кверцетина и салицина из коры и листьев осины и ивы

Сырье	Выход кверцетина, % а.с.в.	Режимы экстракции	Выход салицина, % а.с.в.	Режимы экстракции
Листья ивы	1,30	$C_p = 60\%$; $t_p = 30^\circ\text{C}$; $\tau = 75$ мин	0,26	$C_p = 60\%$; $t_p = 15^\circ\text{C}$; $\tau = 75$ мин
Кора ивы	0,26	$C_p = 60\%$; $t_p = 45^\circ\text{C}$; $\tau = 75$ мин	1,35	$C_p = 60\%$; $t_p = 45^\circ\text{C}$; $\tau = 75$ мин
Листья осины	1,40	$C_p = 60\%$; $t_p = 30^\circ\text{C}$; $\tau = 50$ мин	0,22	$C_p = 60\%$; $t_p = 45^\circ\text{C}$; $\tau = 75$ мин
Кора осины	1,19	$C_p = 80\%$; $t_p = 30^\circ\text{C}$; $\tau = 50$ мин	0,91	$C_p = 60\%$; $t_p = 45^\circ\text{C}$; $\tau = 75$ мин

Заключение

Таким образом, установлено, что наибольший выход флавоноидов (кверцетина) возможно получить из листьев осины (1,4% а.с.в.) при следующих режимных параметрах экстракции: концентрация раствора этилового спирта (экстрагента) – 60%, продолжительность экстракции – 30 мин, температура экстрагента – 50 °С. Наибольший выход фенологликозидов (салицина) возможно получить из коры ивы (1,35% а.с.в.) при следующих режимных параметрах экстракции: концентрация раствора этилового спирта (экстрагента) – 60%, продолжительность экстракции – 45 мин, температура экстрагента – 75 °С.

Как показали результаты исследования, сравнение коры осины и ивы, как источника кверцетина, дает явное понимание, что кора осины наиболее богата содержанием в ней данного вещества, а в случае с салицином – наоборот, большее накопление наблюдается у ивы. В случае коры ситуация явно отличимая и однозначная, что нельзя сказать о листьях.

Очевидно это связано с тем, что первоначальный синтез метаболитов фенольных соединений из углеводов происходит в листьях при одинаковых условиях, а по мере роста и развития жизни растения вещества перемещаются в побеги и кору, то есть в одревесневшую часть дерева, а возможно и отчасти синтезируются там и фиксируются в лигноуглеводной матрице в новых формах, деструктивных, окисленных или конденсированных. Так, например, дубильные вещества, являющиеся конденсированными формами производных флавоноидов, наиболее концентрируются в коре. Если проанализировать содержание кверцетина (по косвенному анализу выхода в спиртовые извлечения) в листьях (1,3%) и коре (0,26%) ивы, можно полагать, что кверцетин активнее синтезируется в листьях, но не распределяется в коре, возможно подвергаясь деструкции или химическому преобразованию под

действием веществ, содержащихся исключительно в иве. В случае осины такого явления не наблюдается (листья – 1,4%, кора – 1,19%).

Характер распределения салицина, напротив (как для ивы, так и для осины) – показывает, что в листьях его меньше (ива – 0,26%, осина – 0,22%), а в коре в несколько раз больше (ива – 1,35 %, осина – 0,91%). То есть при переходе от листьев к коре содержание салицина увеличивается. Полагаем, что салицин наиболее активно синтезируется в коре, что возможно, если учесть в одревесневшей структуре повышенное содержание лигнинов, имеющих ароматическую природу (фенилпропановая структура), и являющихся производными органических кислот. Салицин, являясь вторичным метаболитом – фенологликозидом, или гликозидом салицилового спирта, также имеет происхождение от органических кислот.

Литература

1. Конюхова О.М., Бахтин М.А., Канарский А.В. Биологические ресурсы салицина в иве (*Salicaceae*) // Вестник Казанского технологического университета. - 2016. - Т. 19. - № 16. - С. 130-132.
2. Дементьева Т.М., Якушева Н.Ю., Компанцева Е.В. Определение салицина в некоторых видах ивы // Дальневосточный медицинский журнал. – 2018. - №. 1. - С. 97-100.
3. Чернов В. И. Формирование хозяйственно-ценных насаждений осины (*Populus Tremula* L.) в лесах Республики Татарстан: автореферат дисс... канд. с/х. наук. – Уфа. - 2015. – 23 с.
4. Сенченко С.П., Попова О.И., Санникова Е.Г., Крылов Н.Н. Определение фенологликозидов в побегах ивы трехтычинковой (*Salix triandra* L.), произрастающей на Северном Кавказе // Актуальные проблемы медицины. – 2017. Т. 37. - №. 5 (254). - С. 176-182.
5. Лобанова И. Ю., Турецкова В. Ф. Выделение и изучение состава флавоноидов листьев осины обыкновенной // Химия растительного сырья. – 2011. – №. 2. – С. 117-122.
6. 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.
7. Hage S., Morlock G. E. Bioprofiling of *Salicaceae* bud extracts through high-performance thin-layer chromatography hyphenated to biochemical, microbiological and chemical detections // *Journal of Chromatography A*. – 2017. – V. 1490. – pp. 201-211.
8. Kumar D., Sharma U. High-performance thin-layer chromatography: An economical alternative for the quality control of medicinal plants and derived products // *Separation Science Plus*. – 2018. – Т. 1. – №. 2. – С. 100-134.
9. ГОСТ 28366-89 Реактивы. Метод тонкослойной хроматографии. – Москва: Изд-во Стандартиформ, 2008. - 8 с.
10. Tawfeek N. et al. Phenolic compounds from *Populus alba* L. and *Salix subserata* Willd. (*Salicaceae*) counteract oxidative stress in *Caenorhabditis elegans* // *Molecules*. – 2019. – V. 24. – №. 10. – pp. 1999.
11. Audette R. C. S. et al. Thin- layer chromatography of phenolic glycosides and its use as a screening procedure for the genus *salix* // *Journal of Chromatography A*. – 1966. – Т. 25. – С. 367-372.
12. Tanase C., Coşarcă S., Muntean D. L. A critical review of phenolic compounds extracted from the bark of woody vascular plants and their potential biological activity // *Molecules*. – 2019. – V. 24. – №. 6. – pp. 1182.
13. Kwon D. J., Bae Y. S. Phenolic glucosides from bark of *Populus alba* × *glandulosa* (*Salicaceae*) // *Biochemical Systematics and Ecology*. – 2009. – V. 37. – №. 2. – pp. 130-132.
14. Qadir A. et al. Comparative evaluation of the liquid chromatographic methods for simultaneous analysis of quercetin and salicin in an anti-psoriasis polyherbal formulation // *Separation Science Plus*. – 2020. – V. 3. – №. 4. – С. 77-85.
15. Young B. et al. Within-plant distribution of phenolic glycosides and extrafloral nectaries in trembling aspen (*Populus tremuloides*; *Salicaceae*) // *American journal of Botany*. – 2010. – Т. 97. – №. 4. – pp. 601-610.
16. Wiesneth S. et al. Investigation of the flavan-3-ol patterns in willow species during one growing-season // *Phytochemistry*. – 2018. – Т. 145. – С. 26-39.
17. Петрук А. А. Фенольные соединения некоторых представителей рода *Salix* (*Salicaceae*) Азиатской России // *Химия растительного сырья*. – 2011. – №. 4. С. 181-185.

© **Просвирников Д.Б.** – д-р техн. наук, профессор кафедры «Переработка древесных материалов», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), e-mail: prosvirnikov_dmi@mail.ru; **Арсланова Г.Р.** – ассистент кафедры «Переработка древесных материалов», ФГБОУ ВО

«КНИТУ», e-mail: 94arslanovagulshat@mail.ru; Сафина А. В. – канд. техн. наук, доцент кафедры архитектуры и дизайна изделий из древесины, ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: alb_saf@mail.ru; Сафин Р.Г. – д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Переработка древесных материалов», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: safin@kstu.ru; Зиятдинов Д.Ф. – д-р техн. наук., профессор кафедры «Переработка древесных материалов», ФГБОУ ВО «КНИТУ».

UDC 674.816.

COMPARATIVE STUDY OF PHENOLIC COMPOUNDS OF LEAVES AND BARK OF TREES OF THE SALICACEAE FAMILY

D.B. Prosvirnikov, G.R. Arslanova, A.V. Safina, R.G. Safin, D.F. Ziardinova

The paper presents a method for the identification of phenolic compounds, namely quercetin and salicin from the bark and leaves of aspen and willow, belonging to the Salicaceae family, by thin layer chromatography (TLC). A comparative study of phenolic compounds of leaves and bark was carried out, as a result of which the optimal operating parameters for the extraction of target substances were determined. It was determined that the maximum salicin yield was obtained from willow bark. Its value was 1.35% a.d.w. and was achieved with the following operating parameters of extraction: concentration of ethyl alcohol (extractant) solution - 60%, extraction duration - 45 min, extractant temperature - 75 °C. The maximum yield of quercetin is 1.4% a.d.w. was obtained from aspen leaves, and was achieved with the following operating parameters of extraction: concentration of ethyl alcohol (extractant) solution - 60%, extraction duration - 30 min, extractant temperature - 50 °C.

Key words: family "Salicaceae", phenolic compounds, extraction, willow, aspen, quercetin, salicin.

References

1. Konyuhova O.M., Bahtin M.A., Kanarskij A.V. [The biological resources of salicin in willow (Salicaceae)] Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta [Bulletin of Kazan Technological University]. - 2016. - V. 19. - № 16. - pp. 130-132. (InRuss.).
2. Demen'eva T.M., Jakusheva N.Ju., Kompantseva E.V. [Determination of salicin in some willow species] Dal'nevostochnyj meditsinskij zhurnal [Far Eastern Medical Journal]. - 2018. - №. 1. - pp. 97-100. (InRuss.).
3. Chernov V. I. [The formation of economically valuable plantations of aspen (Populus Tremula L.) in the forests of the Republic of Tatarstan] abstract diss ... cand. s / s. sciences. - Ufa, 2015. - pp. 23. (InRuss.).
4. Senchenko S.P., Popova O.I., Sannikova E.G., Krylov N.N. [Determination of phenologlycosides in the shoots of the three-stalked willow (Salix triandra L.) growing in the North Caucasus] Aktual'nye problemy meditsiny [Actual problems of medicine]. - 2017. V. 37. - №. 5 (254). - pp. 176-182. (InRuss.).
5. Lobanova I. Ju., Turetskova V. F. [Isolation and study of the composition of flavonoids in aspen leaves] Himija rastitel'nogo syr'ja [Chemistry of plant raw materials]. - 2011. - №. 2. - pp. 117-122. (InRuss.).
6. 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.).
7. Hage S., Morlock G. E. Bioprofiling of Salicaceae bud extracts through high-performance thin-layer chromatography hyphenated to biochemical, microbiological and chemical detections //Journal of Chromatography A. - 2017. - V. 1490. - pp. 201-211.
8. Kumar D., Sharma U. High-performance thin-layer chromatography: An economical alternative for the quality control of medicinal plants and derived products //Separation Science Plus. - 2018. - T. 1. - №. 2. - C. 100-134.
9. GOST 28366-89 Reaktivy. Metod tonkoslojnoj hromatografii [Reagents. Thin layer chromatography method]. - Moskva: Izd-vo Standartinform, 2008. - 8 p. (InRuss.).
10. Tawfeek N. et al. Phenolic compounds from Populus alba L. and Salix subserata Willd.(Salicaceae) counteract oxidative stress in Caenorhabditis elegans //Molecules. - 2019. - V. 24. - №. 10. - pp. 1999.
11. Audette R. C. S. et al. Thin- layer chromatography of phenolic glycosides and its use as a screening procedure for the genus salix //Journal of Chromatography A. - 1966. - T. 25. - C. 367-372.

12. Tanase C., Coşarcă S., Muntean D. L. A critical review of phenolic compounds extracted from the bark of woody vascular plants and their potential biological activity // *Molecules*. – 2019. – V. 24. – №. 6. – pp. 1182.
13. Kwon D. J., Bae Y. S. Phenolic glucosides from bark of *Populus alba* × *glandulosa* (Salicaceae) // *Biochemical Systematics and Ecology*. – 2009. – V. 37. – №. 2. – pp. 130-132.
14. Qadir A. et al. Comparative evaluation of the liquid chromatographic methods for simultaneous analysis of quercetin and salicin in an anti-psoriasis polyherbal formulation // *Separation Science Plus*. – 2020. – V. 3. – №. 4. – C. 77-85.
15. Young B. et al. Within-plant distribution of phenolic glycosides and extrafloral nectaries in trembling aspen (*Populus tremuloides*; Salicaceae) // *American journal of Botany*. – 2010. – T. 97. – №. 4. – pp. 601-610.
16. Wiesneth S. et al. Investigation of the flavan-3-ol patterns in willow species during one growing-season // *Phytochemistry*. – 2018. – T. 145. – C. 26-39.
17. Petruk A. A. [Phenolic compounds of some representatives of the genus *Salix* (Salicaceae) of Asian Russia] *Himija rastitel'nogo syr'ja* [Chemistry of plant raw materials]. – 2011. – №. 4. pp. 181-185.

© **Prosvirnikov D.B.** – Grand PhD in Engineering sciences, professor of the Department of Processing of wood materials, Kazan National Research Technological University (KNRTU), e-mail: prosvirnikov_dmi@mail.ru; **Arslanova G. R.** – Assistant of the Department of Processing of wood materials, KNRTU, e-mail: 94arslanovagulshat@mail.ru; **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; **Safin R.G.** – Grand PhD in Engineering sciences, Professor, Head of the Department of Processing of wood materials, KNRTU, e-mail: safin@kstu.ru; **Ziatdinova D.F.** – Ph.D in Engineering sciences, Associate Professor of the Department Processing of wood materials, KNRTU.

УДК 544.723.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕЦИФИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАТИВНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ВОДОЙ С ПОМОЩЬЮ ЯМР

Л.Ю. Грунин, М.С. Иванова, В.Ю. Щирая, Т.Ю. Грунина

Многие отрасли промышленного и сельскохозяйственного производства интенсивно используют материалы, в состав которых входит целлюлоза. Повсеместное применение этого биополимера связано с его уникальными свойствами. В процессе формирования структуры целлюлозы важную роль играет вода. Однако многие аспекты взаимодействия целлюлозы с водой до сих пор не нашли своего разрешения. В настоящей исследовательской работе предпринята попытка, ориентированная на расширение знаний о системе целлюлоза-вода. В работе показана модель надмолекулярной структуры целлюлозы, элементарная фибрилла которой состоит из 36 цепочек. Микрофибрилла целлюлозы образована 4 сокристаллизующимися элементарными фибриллами. При этом микрофибриллы формируют макрофибриллу, которая характеризуется наличием пор с целевидной формой. Эта модель позволяет более наглядно представить механизм адсорбционного процесса. Предложена схема локализации молекул адсорбата в монослой с образованием специфических донорно-акцепторных водородных связей. В рамках теории Бломбергера-Парселла-Паунда показана возможность определения емкости монослоя воды в целлюлозе. Учитывая Аррениусовский характер времен корреляции тепловых движений молекул адсорбата и их взаимосвязь с временами спин-спиновой релаксации, вычислена энергия активации молекулярного обмена, эквивалентная чистой теплоте адсорбции, в рамках водного бислоя. Разработанная методика позволяет рассчитать поперечные размеры пор в межкристаллитном пространстве, заполняемого водой на разных этапах увлажнения. В частности, показано, что вогнутый изгиб изотермы сорбции соответствует заполнению микропор с размерами не более 18 Å. А дальнейший адсорбционный процесс приводит к началу капиллярной конденсации в более крупных порах.

Ключевые слова: целлюлоза, адсорбция воды, чистая теплота адсорбции, ядерный магнитный резонанс, время спин-спиновой релаксации.

Введение

Целлюлоза является одним из наиболее распространенных природных полимеров с такими уникальными свойствами, как возобновляемость и биodeградация. Целлюлоза и ее производные используются в качестве сырьевого материала во многих областях индустрии и сельского хозяйства, фармацевтики и медицины, а также при решении проблем окружающей среды и создании композитных материалов. Из-за важности применения целлюлозы многие исследовательские работы посвящены изучению ее структурной организации и физико-химических свойств. Разработка структурных моделей основана на результатах исследований биосинтеза целлюлозы [1].

Во время прохождения глюкозных единиц через терминальные комплексы плазматической мембраны химические 1,4-β-гликозидные связи формируют целлюлозные цепочки [2-8]. За счет водородных связей эти целлюлозные цепочки объединяются в элементарные фибриллы (ЭФ). Агрегаты ЭФ образуют микрофибриллы (МФ), которые, в свою очередь, формируют макрофибриллы целлюлозы. Каждое глюкопиранозное кольцо цепочки целлюлозы внутри кристаллитов претерпевает внутри-, межмолекулярные и межслоевые донорно-акцепторные водородные связи. Это увеличивает агрегационную силу целлюлозных цепочек и приводит к невозможности проникновения молекул воды в глубину кристаллитов целлюлозы [9-11].

Традиционно изучение состояния системы целлюлоза-вода осуществляется с помощью сорбционного метода, который чаще всего базируется на теории Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) [12]. Однако получаемые этим методом результаты зачастую к оррелируют лишь в качественном отношении, что связано с известными ограничениями теории БЭТ [12, 13]. Особую сложность представляет оценка энергетических и энтропийных параметров исследуемой системы, что обусловлено проведением трудоемких сорбционных измерений в широком диапазоне температур [14]. С помощью методов ядерного магнитного резонанса (ЯМР) может быть получена ценная информация не только о термодинамических характеристиках адсорбированной воды, но и о структуре увлажненной целлюлозы [15].

Детальный обзор о взаимодействии компонентов системы целлюлоза-вода представлен в нашей исследовательской работе [1]. Большинство вопросов, касающихся надмолекулярной организации, пористости, кристалличности и сорбционных свойств целлюлозы до сих пор не нашли своего решения. По нашему мнению, причиной сложившейся ситуации является редкое применение комплексного подхода с использованием современных методов физико-химического анализа. Таким образом, целью настоящей работы является углубление знаний о структурной организации и сорбционных свойствах образцов нативной хлопковой целлюлозы.

Методы и материалы

Объектами исследования являлись образцы I_β-целлюлозы из хлопкового волокна (ГОСТ 595-79).

Изотермы сорбции паров воды на целлюлозных образцах были получены с применением метода изопиестических серий [16]. Для этого предварительно высушенные при температуре 105 °С в течение 12 часов образцы выдерживались в эксикаторах с заданными значениями относительных давлений паров воды до постоянной массы при 20 °С.

Изучение состояния системы целлюлоза-вода проводилось с применением методик ядерного магнитного резонанса. Измерения были выполнены на ЯМР-анализаторе Spin Track [17] с рабочей частотой для протонов 20 МГц. Регистрировать спад свободной индукции (ССИ) удавалось с периодом нечувствительности приемного тракта менее 8 мкс, что оказалось весьма важным для анализа сигналов от полисахаридов с короткими временами спин-спиновой релаксации. Спады ССИ измерялись как отклики спиновой системы на одиночный 90° радиочастотный импульс [18, 19]. Время регистрации ССИ составляло 2 мс с шагом выборки отсчетов квадратурного сигнала в 0.2 мкс, количество накоплений – 100, время повторения сканов при накоплении сигнала было равно 1000 мс. Длительность 90° импульса составила 1.8 мкс.

Сигналы ССИ от увлажненной хлопковой целлюлозы аппроксимировались функцией [8, 20]:

$$FID(t) = A_1 \exp\left(-\frac{1}{2}a^2t^2\right) \cos \frac{1}{2}bt + A_2 \exp\left(-\frac{1}{2}M_2^{am}t^2\right) + A_3 \exp\left(-\left(\frac{t}{T_2^{*w}}\right)^2\right), \quad (1)$$

где A_1, A_2, A_3 – амплитуды короткой, средней и длинной компонент сигнала, соответствующие протонным населенностям внутренних областей кристаллитов, их поверхностей и молекул адсорбированной воды; M_2^{am} – второй момент гауссовой линии от аморфных участков; T_2^{*W} – характеристическое время поперечной релаксации молекул воды.

Результаты

На основе современных представлений о строении структурных элементов целлюлозы и собственных многолетних исследований [1, 15, 21, 22] нами предложена модель надмолекулярной организации макрофибриллы хлопковой целлюлозы, учитывающая наличие щелевидных пор между структурными элементами (рис.1). Макрофибрилла образована четырьмя МФ, каждая из которых, в свою очередь, состоит из четырех 36-цепочечных ЭФ. Эта модель позволяет наглядно представить процесс адсорбции паров воды на поверхности целлюлозы.

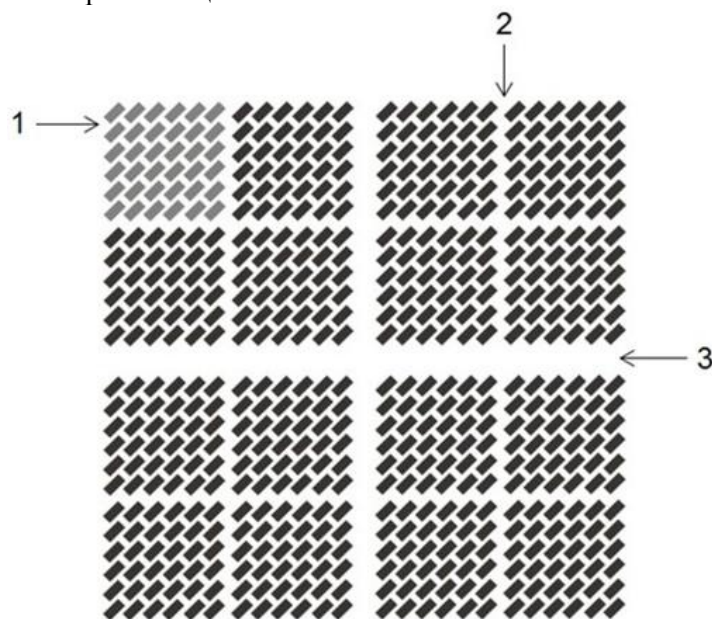


Рис. 1. Схема поперечного разреза макрофибриллы, состоящей из агрегатов микрофибрилл, каждая из которых содержит по 4 элементарных фибриллы: 1 – элементарная фибрилла; 2 – зона сокристаллизации ЭФ; 3 – пора.

По нашему мнению, молекула воды может адсорбироваться на глюкопиранозных кольцах поверхностных цепочек целлюлозы двумя способами. Если в качестве поверхностного активного центра (ПАЦ) выступает группа $-\text{CH}_2\text{OH}$, то молекуле воды энергетически выгоднее адсорбироваться на нем через атом кислорода. В этом случае атом водорода молекулы воды может образовывать дополнительную водородную связь с O_4 , или с O_5 , или с гликозидным кислородом в зависимости от конформации $-\text{CH}_2\text{OH}$. В соседнем глюкопиранозном кольце целлюлозной цепочки, испытывающем конформационный переворот на 180° , центрами адсорбции являются атомы O_2 и O_3 , с которыми молекулы воды образуют две водородные связи. Таким образом, происходит заполнение первого водного слоя, а дальнейшее равновесное увлажнение целлюлозы приводит к образованию адсорбционных полислоев [15].

Оценим величину емкости монослоя w_m для хлопковой целлюлозы. В качестве тестового образца рассмотрим воздушно-сухую целлюлозу с влагосодержанием, равным $w=5.3\%$. Применим условие быстрого обмена для случая $w < 2w_m$:

$$\frac{w}{T_{2pm}} = \frac{w_m}{T_{21}} + \frac{w-w_m}{T_{2b}}, \quad (2)$$

где T_{21} и T_{2b} – времена спин-спиновой релаксации молекул воды в монослое и частично заполненном втором адсорбционном слое соответственно; T_{2pm} – измеренное время спин-спиновой релаксации молекул воды при влагосодержании w .

Поскольку $T_{2b} > T_{21}$, вторым членом правой части ур. (2) можно пренебречь. Тогда емкость монослоя воды может быть рассчитана по соотношению:

$$w_m = w \cdot \frac{T_{21}}{T_{2pm}} \quad (3)$$

Измеренное время спин-спиновой релаксации для адсорбированной на этом образце воды равно 262 мкс [23], а $T_{21}=160$ мкс. Согласно ур. (3) величина емкости монослоя составляет $w_m=3.24\%$, что находится в хорошем согласии с результатами решения уравнения БЭТ [1].

В рамках Аррениусовских представлений [12] энергия активации молекул воды в монослое может превышать энтальпию их взаимодействия с активными центрами целлюлозы, а во втором слое – суммарную энергию межмолекулярного взаимодействия. Описанный процесс хорошо иллюстрируется временами корреляции теплового движения [18].

Замена времен корреляции молекул первого и второго слоев водного адсорбата на соответствующие им истинные времена спин-спиновой релаксации позволяет определить энергию активации молекулярного обмена между этими слоями – чистую теплоту адсорбции [15]:

$$\Delta H^0 - L = RT \ln \frac{T_{22}}{T_{21}}, \quad (4)$$

где ΔH^0 – стандартная энтальпия адсорбционного взаимодействия; L – теплота конденсации адсорбтива; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; T_{21} , T_{22} – истинные времена спин-спиновой релаксации в первом (монослое) и во втором слоях адсорбированной воды соответственно.

Учитывая, что функции, описывающие релаксацию поверхностных молекул целлюлозы и воды, автономны, можно полагать, что измеренное и истинное времена спин-спиновой релаксации монослоя воды эквивалентны. Истинное значение T_{22} для второго слоя может быть определено с применением условия быстрого молекулярного обмена между первым и вторым адсорбционными слоями в рамках теории Бломбергера-Парселла-Паунда [18, 19]. Если содержание воды в целлюлозе соответствует удвоенному значению монослоя $2w_m$, то указанное условие может быть записано следующим образом:

$$\frac{2w_m}{T_{2bm}} = \frac{w_m}{T_{21}} + \frac{w_m}{T_{22}}, \quad (5)$$

где T_{2bm} – измеренное время спин-спиновой релаксации бислоя воды.

Преобразуя уравнение (5), получаем:

$$\frac{2T_{21}}{T_{2bm}} = 1 + \frac{T_{21}}{T_{22}}. \quad (6)$$

В работе [24] нами было показано, что применительно к трехпроцентному влагосодержанию, характерному монослою воды для хлопковой целлюлозы, T_{21} составляет 160 мкс. В то время как T_{2bm} для бислоя воды равно 280 мкс. Значение T_{22} превышает по величине T_{21} в 7 раз. После подстановки известных численных значений в уравнение (4) получаем, что чистая теплота адсорбции равна 4.88 кДж/моль.

Информация о величине емкости монослоя позволяет определить количество адсорбционных слоев при любом влагосодержании целлюлозы. В частности, интерес представляет второй изгиб изотермы сорбции, представленной на рисунке 2.

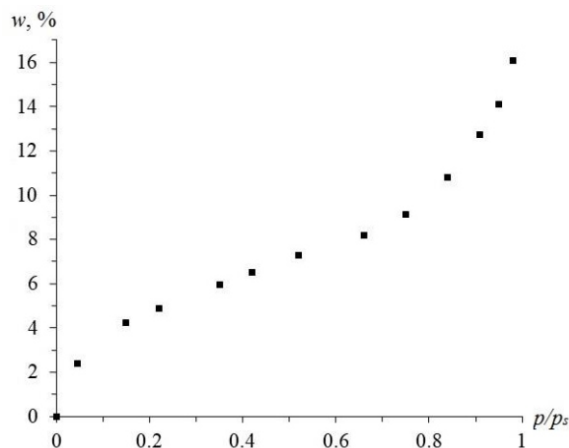


Рис. 2. Изотерма сорбции паров воды на хлопковой целлюлозе.

Согласно этой изотерме сорбции при $p/p_s=75\%$ влагосодержание целлюлозы составляет около 9 %. В этом случае, число слоев, заполняющих пористое пространство целлюлозы, приблизительно равно $n=3$. Поскольку поры в структуре микро- и макрофибрилл имеют щелевидную форму, то этому значению влагосодержания соответствует формирование 6 адсорбционных слоев. С учетом эффективного сечения молекулы воды, равного 3 Å, заполнение водой осуществляется в микропорах [25] с поперечным размером 18 Å.

Заключение

Предложена схема надмолекулярной организации нативной хлопковой целлюлозы. Рассмотрен механизм адсорбции паров воды на активной поверхности целлюлозы. Проведены измерения времен спин-спиновой релаксации увлажненной целлюлозы, на основе которых дана оценка чистой теплоты адсорбции (4.88 кДж/моль). Предложен способ для быстрого определения емкости моно слоя воды. Установлено, что верхний изгиб изотермы адсорбции соответствует заполнению микропористых пространств в структуре микро- и макрофибрилл целлюлозы.

Литература

1. Grunin Y.B., Grunin L.Y., Schiraya V.Y. et al. Cellulose-water system's state analysis by proton nuclear magnetic resonance and sorption measurements // *Bioresour. Bioprocess.* 2020. 7. №41.
2. Delmer D.P., Amor Y. Cellulose biosynthesis // *The Plant Cell.* 1995. 7(7). pp. 987-1000.
3. Doblin M.S., Kurek I., Jacob-Wilk D., Delmer D.P. Cellulose biosynthesis in plants: from genes to rosettes // *Plant and Cell Physiology.* 2002. 43(12). pp. 1407-1420.
4. Brown R.M. Cellulose structure and biosynthesis: What is in store for the 21st century? // *J. Pol. Science, Part A, Pol. Chem.* 2004. 42(3). pp. 487-495.
5. Nishiyama Y., Johnson G.P., French A.D., Forsyth V.T., Langan P. Neutron crystallography, molecular dynamics, and quantum mechanics studies of the nature of hydrogen bonding in cellulose I β // *Biomacromolecules.* 2008. 9(11). pp. 3133-3140.
6. Nishiyama Y. Structure and properties of the cellulose microfibril // *J. Wood Sci.* 2009. 55(4). pp. 241-249.
7. Grunin Yu.B., Grunin L.Yu., Nikol'skaya E.A., Talantsev V.I. Microstructure of cellulose: NMR relaxation study // *Polymer Science Ser. A.* 2012. 54. pp. 201-208.
8. Grunin Yu.B., Grunin L.Yu., Talantsev V.I. et al. Supramolecular reorganizations in cellulose during hydration // *Biophysics.* 2015. 60. pp. 43-52.
9. Nishiyama Y., Langan P., Chanzy H. Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose I β from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. 124(31). pp. 9074-9082.
10. Nishiyama Y., Sugiyama J., Chanzy H. et al. Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose I α from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. 125(47). pp. 14300-14306.
11. Li Q., Renneckar S. Supramolecular structure characterization of molecularly thin cellulose I nanoparticles // *Biomacromolecules.* 2011. 12(3). pp. 650-659.
12. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир. 1984. 306 с.
13. Роговин З.А. Химия целлюлозы. М.: Химия. 1972. 520 с.
14. Герасимов Я.И., Древинг В.П., Еремин Е.Н. и др. Курс физической химии. М.: Химия. 1964. Том 1. 626 с.
15. Grunin Yu.B., Grunin L.Yu., Masas D.S. et al. Proton magnetic relaxation study of the thermodynamic characteristics of water adsorbed by cellulose fibers // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2016. 90(11). pp. 2249-2253.
16. Grunin L.Yu., Grunin Yu.B., Talantsev V.I. et al. Features of the structural organization and sorption properties of cellulose // *Pol. Science, Ser. A.* 2015. 57(1). pp. 43-51.
17. www.nmr-design.com.
18. Abragam A. The Principles of Nuclear Magnetism. Oxford: Oxford Univ. Press, 1961. 599 p.
19. Чижик В.И. Ядерная магнитная релаксация. СПб.: СПбГУ. 2004. 388 с.
20. Grunin L.Y., Grunin Y.B., Nikolskaya E.A. et al. An NMR relaxation and spin diffusion study of cellulose structure during water adsorption // *Biophysics.* 2017. 62(2). pp. 198-206.
21. Grunin Yu.B., Ivanova M.S., Masas D.S. et al. The nature of the supramolecular structural variation and hydrophilic properties of cellulose during water sorption // *Biophysics.* 2019. 64(6). pp. 866-869.

22. Grunin Yu.B., Grunin L.Yu., Gal'braikh L.S. et al. Dispersion peculiarities of crystalline cellulose upon its moistening // *Fibre Chemistry*. 2018. 49(5). pp. 321-326.
23. Grunin Yu.B., Grunin L.Yu., Ivanova M.S. et al. Characteristics of supramolecular rearrangements in cellulose in the processes of its wetting and desorption // *Fibre Chemistry*. 2020. 52(1). pp. 6-11.
24. Grunin Yu.B., Ivanova M.S., Masas D.S. et al. Thermodynamics of adsorption in a cellulose-water system // *Russ J. Phys. Chem. A*. 2020. 94. pp. 704-708.
25. Dubinin M.M., Kadlec O. Novel ideas in the theory of the physical adsorption of vapors on micropore adsorbents // *Carbon*. 1987. 25(3). pp. 321-324.

©Грунин Л.Ю. – канд.хим.наук, доцент кафедры физики, ФГБОУ ВО «Поволжский государственный технологический университет» (ФГБОУ ВО «ПГТУ»), e-mail: GruninLY@volgatech.net; Иванова М.С. – аспирант кафедры физики, ФГБОУ ВО «ПГТУ», e-mail: mariya-ivanova@list.ru; Щирая В.Ю. – магистрант, ФГБОУ ВО «ПГТУ», e-mail: vscnew@gmail.com; Грунина Т.Ю. – канд. биол. наук, научный сотрудник кафедры биофизики, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет» им. М.В. Ломоносова (ФГБОУ ВО «МГУ» им. М.В. Ломоносова), e-mail: franchiseska63@mail.ru.

UDC 544.723.2

STUDY OF THE SPECIFIC INTERACTION OF NATIVE CELLULOSE WITH WATER USING NMR

L.Yu. Grunin, M.S. Ivanova, V.Yu. Schiraya, T.Yu. Grunina

Many industrial and agricultural industries make heavy use of cellulose-based materials. The widespread use of this biopolymer is associated with its unique properties. Water plays an important role in the formation of cellulose structure. However, many aspects of the interaction between cellulose and water have not yet been resolved. This research attempts to expand knowledge of the cellulose-water system. The paper shows a model of the supramolecular structure of cellulose, the elementary fibril of which consists of 36 chains. The microfibril of cellulose is formed by 4 co-crystallizing elementary fibrils. In this case, microfibrils form a microfibril, which is characterized by the presence of slit-like pores. This model makes it possible to more clearly represent the mechanism of the adsorption process. A scheme for the localization of adsorbate molecules in a monolayer with the formation of specific donor-acceptor hydrogen bonds is proposed. Within the framework of the Blombergen-Purcell-Pound theory, the possibility of determining the capacity of water monolayer in cellulose is shown. Taking into account the Arrhenius character of the correlation times of thermal motions of adsorbate molecules and their relationship with the spin-spin relaxation times, the activation energy of molecular exchange, equivalent to the net heat of adsorption, is calculated within the water bilayer. The developed technique makes it possible to calculate the transverse dimensions of pores in the intercrystalline space filled with water at different stages of moistening. In particular, it was shown that the concave bend of the sorption isotherm corresponds to the filling of micropores with sizes not exceeding 18 Å. And the further adsorption process leads to the onset of capillary condensation in larger pores.

Keywords: cellulose, water adsorption, net heat of adsorption, nuclear magnetic resonance, spin-spin relaxation time.

References

1. Grunin Y.B., Grunin L.Y., Schiraya V.Y. et al. Cellulose-water system's state analysis by proton nuclear magnetic resonance and sorption measurements// *Bioresour. Bioprocess.* 2020. 7. №41.
2. Delmer D.P., Amor Y. Cellulose biosynthesis // *The Plant Cell*. 1995. 7(7). pp. 987-1000.
3. Doblin M.S., Kurek I., Jacob-Wilk D., Delmer D.P. Cellulose biosynthesis in plants: from genes to rosettes // *Plant and Cell Physiology*. 2002. 43(12). pp. 1407-1420.
4. Brown R.M. Cellulose structure and biosynthesis: What is in store for the 21st century? // *J. Pol. Science, Part A, Pol. Chem.* 2004. 42(3). pp. 487-495.
5. Nishiyama Y., Johnson G.P., French A.D., Forsyth V.T., Langan P. Neutron crystallography, molecular dynamics, and quantum mechanics studies of the nature of hydrogen bonding in cellulose Iβ // *Biomacromolecules*. 2008. 9(11). pp. 3133-3140.

6. Nishiyama Y. Structure and properties of the cellulose microfibril // J. Wood Sci. 2009. 55(4). pp. 241-249.
7. Grunin Yu.B., Grunin L.Yu., Nikol'skaya E.A., Talantsev V.I. Microstructure of cellulose: NMR relaxation study // Polymer Science Ser. A. 2012. 54. pp. 201-208.
8. Grunin Yu.B., Grunin L.Yu., Talantsev V.I. et al. Supramolecular reorganizations in cellulose during hydration // Biophysics. 2015. 60. pp. 43-52.
9. Nishiyama Y., Langan P., Chanzy H. Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose I β from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction // J. Am. Chem. Soc. 2002. 124(31). pp. 9074-9082.
10. Nishiyama Y., Sugiyama J., Chanzy H. et al. Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose I α from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction // J. Am. Chem. Soc. 2003. 125(47). pp. 14300-14306.
11. Li Q., Renneckar S. Supramolecular structure characterization of molecularly thin cellulose I nanoparticles // Biomacromolecules. 2011. 12(3). pp. 650-659.
12. Gregg S., Sing K. Adsorption, surface area and porosity. M.: Mir. 1984. 306 p. (In Russ.)
13. Rogovin Z.A. Chemistry of Cellulose. M.: Khimiya. 1972. 520 p. (In Russ.)
14. Gerasimov Ya.I., Dreving V.P., Eremin E.N. et al. The Course of Physical Chemistry. M.: Khimiya. 1964. Vol. 1. 626 p. (In Russ.)
15. Grunin Yu.B., Grunin L.Yu., Masas D.S. et al. Proton magnetic relaxation study of the thermodynamic characteristics of water adsorbed by cellulose fibers // Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. 90(11). pp. 2249-2253.
16. Grunin L.Yu., Grunin Yu.B., Talantsev V.I. et al. Features of the structural organization and sorption properties of cellulose // Pol. Science, Ser. A. 2015. 57(1). pp. 43-51.
17. www.nmr-design.com.
18. Abragam A. The Principles of Nuclear Magnetism. Oxford: Oxford Univ. Press, 1961. 599 p.
19. Chizhik V.I. Nuclear Magnetic Relaxation. St. Petersburg: SPbGU. 2004. 388 p. (In Russ.)
20. Grunin L.Y., Grunin Y.B., Nikolskaya E.A. et al. An NMR relaxation and spin diffusion study of cellulose structure during water adsorption // Biophysics. 2017. 62(2). pp. 198-206.
21. Grunin Yu.B., Ivanova M.S., Masas D.S. et al. The nature of the supramolecular structural variation and hydrophilic properties of cellulose during water sorption // Biophysics. 2019. 64(6). pp. 866-869.
22. Grunin Yu.B., Grunin L.Yu., Gal'braikh L.S. et al. Dispersion peculiarities of crystalline cellulose upon its moistening // Fibre Chemistry. 2018. 49(5). pp. 321-326.
23. Grunin Yu.B., Grunin L.Yu., Ivanova M.S. et al. Characteristics of supramolecular rearrangements in cellulose in the processes of its wetting and desorption // Fibre Chemistry. 2020. 52(1). pp. 6-11.
24. Grunin Yu.B., Ivanova M.S., Masas D.S. et al. Thermodynamics of adsorption in a cellulose-water system // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. 94. pp. 704-708.
25. Dubinin M.M., Kadlec O. Novel ideas in the theory of the physical adsorption of vapors on micropore adsorbents // Carbon. 1987. 25(3). pp. 321-324.

© **Grunin L.Yu.** – PhD in Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Physics, Volga State University of Technology (VSUT), e-mail.ru: GruninLY@volgatech.net; **Ivanova M.S.** – Postgraduate Student of the Department of Physics, VSUT, e-mail.ru: mariya-ivanova@list.ru; **Schiraya V.Yu.** – Master of Computer Science, VSUT, e-mail.ru: vscnew@gmail.com; **Grunina T.Yu.** – PhD in Biological Sciences, Researcher of the Department of Biophysics, Lomonosov MSU, e-mail.ru: franchiseska63@mail.ru.

УДК 661.123

ПОЛУЧЕНИЕ КСИЛОЗНОГО ГИДРОЛИЗАТА ИЗ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО МАТЕРИАЛА

Е.Н. Ротарь, А.А. Никитин, А.В. Бахтиярова, А.И. Сизов

Получение ксилозного гидролизата при производстве ксилита является основной стадией, определяющей качество и стоимость конечного продукта. Целью работы было проведение исследования гидролиза древесины березы ультранизкими концентрациями кислоты с получением ксилозного гидролизата высокого качества пригодного для получения ксилита. В работе приведены

данные по глубине гидролиза гемицеллюлозной части древесины растворами кислоты ультранизких концентраций. Приведена характеристика полученного гидролизата.

Ключевые слова: ксилит, ксилоза, гидролиз низкими концентрациями кислоты.

Введение

Ксилит – пятиатомный спирт, естественный сахарозаменитель для диабетиков, содержащийся во многих фруктах и овощах. Вкус, питательная ценность и сладость у ксилита такая же, как у сахара. Ксилит равноценен по сладости с сахарозой при концентрациях 10% сухих веществ и на 20% слаще сахарозы при концентрации 20 % [1]. Интерес к подсластителям, как более здоровой альтернативе сахарозе неуклонно растёт, и, соответственно, растут и объёмы производства продуктов данной группы. В настоящий момент отечественный рынок подсластителей и сахарозаменителей почти полностью формируется за счет импорта ксилита. Импорт ксилита в РФ в 2019 г составил 2,77 тыс. тонн на сумму \$ 12,6 млн. Средняя таможенная цена на ксилит \$ 4,5/кг (346 руб/кг). Средняя продажная цена с учетом пошлины 6,5% и НДС 18% составляет 430 руб/кг. Основные экспортеры: Китай 60%, Финляндия 25%, Франция 10 %.

Объем мирового рынка ксилита по оценкам экспертов в 2019 году составляет 191 тыс. тонн или 726 млн долларов США. По прогнозам, в 2024 году объем рынка ксилита составит 267 тыс тонн ксилита стоимостью 1 млрд долларов США [2]. Самая крупная компания, производящая ксилит из древесины, Dupont Chemical, которая объединила несколько мировых производителей ксилита и имеет производственные площадки в Китае, Европе и Северной Америке.

Основным сырьем для производства ксилита являются отходы сельскохозяйственных производств – стержни кукурузных початков и хлопковая шелуха, а также березовая древесина. Выбор сырья обусловлен высоким содержанием гемицеллюлоз (более 25% от сухой массы сырья) преимущественно состоящих из ксиланов – предшественников ксилозы. Одной из основных причин прекращения производства ксилита в РФ является отсутствие основного сырья-хлопковой шелухи. Для возобновления производства ценного сахарозаменителя в нашей стране требуется перевод технологии на новые виды растительного сырья. Одним из наиболее перспективных видов сырья для производства ксилита может быть древесина березы, которая содержит около 22% ксиланов [4].

Ксилит вырабатывается из ксилозы полученной методом гидролиза гемицеллюлоз березовой древесины или стержней початков кукурузы. Гидролиз гемицеллюлоз с получением ксилозного гидролизата является ключевой стадией процесса получения ксилита, определяющей качество и стоимость конечного продукта. Характеристика гидролизата определяет как качество ксилита, так и его конечную стоимость. Гемицеллюлозы растительного сырья можно гидролизовать методом автогидролиза без использования минеральных кислот, ферментативным гидролизом или кислотного гидролиза с использованием серной или соляной кислот [5]. Каждый из этих способов не лишен недостатков.

Автогидролиз является альтернативной технологией для растворения гемицеллюлозы и показывает некоторые экологические и технические преимущества, поскольку не используются химические вещества, кроме воды [5, 6, 7]. Автогидролиз обычно проводится при температуре 160–260 °С, что приводит к образованию высокомолекулярной массы ксилоолигосахаридов без существенного изменения структуры целлюлозы и лигнина. Выход ксилозы невысок по сравнению с кислотным гидролизом. Гидролизаты, получаемые методом автогидролиза, имеют низкую доброкачественность, темное окрашивание и требуют глубокой очистки для последующего гидрирования ксилозы в ксилит.

Выход и скорость ферментативного гидролиза лигноцеллюлозной биомассы зависят от различных параметров, таких как каталитические свойства ферментов, их концентрации при загрузке, время инкубации, тип сырья, параметры процесса, процесс предварительной обработки и соединения, выделяемые в процессе предварительной обработки [8]. В изначальном виде биомасса растений малоприспособлена для ферментативной деструкции из-за низкой реакционной активности. Лигнин препятствует деструкции полисахаридов ферментами, а также на лигнине происходит адсорбция ферментов. Целлюлоза устойчива к действию ферментов из-за высокой кристалличности. Гемицеллюлозы входят в лигноуглеводный комплекс и также обладают низкой реакционной способностью. Низкая реакционная способность растительной биомассы является очень существенным фактором, тормозящим практическое внедрение ферментативного гидролиза в производство [8, 9].

Кислотный гидролиз является наиболее быстрым методом переработки лигноцеллюлозной биомассы. Условия гидролиза варьируются в зависимости от типа сырья, концентрации кислоты, а также температуры и времени реакции. Следовательно, важно выбрать менее жесткие условия, которые позволят максимизировать выход ксилоты при одновременной минимизации образования побочных продуктов. Разбавленный кислотный гидролиз все еще предпочтительнее ферментативного гидролиза, потому что это недорогой, простой и более быстрый метод [10].

Кислотный гидролиз гемицеллюлоз традиционно проводят разбавленной серной кислотой с концентрацией 0,5-1,5% при 140-160 °С. Несмотря на более высокую доброкачественность гидролизатов по сравнению с автогидролизом, способ требует значительного расхода кислоты и нейтрализующего агента, составляющих в сумме более 100 кг/т сухой древесины.

Задачей исследования было изучение возможности получения ксилотных гидролизатов из древесины березы при минимальном расходе кислоты на проведение гидролиза гемицеллюлоз, т.е. с использованием кислоты ультранизкой концентрации.

Методы и материалы

Гидролизу подвергали березовые опилки с содержанием легкогидролизуемых полисахаридов (ЛГП) - 25,17 %.

Параметры процесса гидролиза были выбраны на основании предыдущих исследований: продолжительность гидролиза 20-80 минут, температура 170-180°C; гидромодуль 5; концентрации кислоты от 0,15 до 0,5 %. Гидролиз березовых опилок проводили в стальных автоклавах, вместимостью 100 мл, в которые помещали стеклянные пробирки вместимостью 50 мл. В пробирку помещали 5 г сырья и 25 мл раствора кислоты заданной концентрации. Полость между автоклавом и пробиркой заполняли водой для улучшения теплопередачи. Нагрев автоклава осуществляли на масляной бане с перемешиванием и регулятором температуры. Через определенное время автоклав извлекали из бани и охлаждали проточной водой. Гидролизатмассу из автоклава количественно переносили на фильтр, промывали водой до нейтральной реакции по метилоранжу, гидролизат и целлолигнин анализировали по методикам приведенным в [14]. Углеводы гидролизата анализировали на газожидкостном хроматографе фирмы SHIMADZU модели GC-2014 с использованием ПИД- детектора и капиллярной колонки Rx-5 SilMScolumn с размерами 30000 x 0,18 мм со слоем носителя 0,10 мкм (фаза силарилена низкой полярности с поперечными связями; аналогично 5 % фенила/95 % диметилполисилоксана) [15] по методике приведенной ниже.

Для анализа брали нейтрализованный известковым молоком гидролизат 10 мл с pH 5,0-6,0. Далее раствор выпаривали на ротационном испарителе при 55°C и сушили до постоянного веса. Около 5-10 мг остатка от высушивания переносили в ёмкость на 10 мл. Затем сухой остаток в этой же колбе растворяли в гексане. Колбу нагревали и выдерживали реакционную смесь в течение 10 мин. [16].

Результаты

В таблице 1 и 2 приведены данные по количественному выходу редуцирующих веществ до и после инверсии при проведении гидролиза серной кислотой различных концентраций при температуре 170 и 180 °С. Как видно из данных таблицы 1 при использовании ультранизких концентраций серной кислоты (0,15 и 0,25%) возможно проведение полного гидролиза гемицеллюлоз древесины, как и при традиционном гидролизе с концентрацией кислоты 0,5%. При использовании 0,15% кислоты полного гидролиза гемицеллюлоз возможно достичь при 180°C и продолжительности процесса 80 минут. При гидролизе 0,25% кислотой полное извлечение гемицеллюлоз достигается при 170°C на 80 минутах, а при 180 °С при 40 минутной обработке.

Таблица 1 – Содержание редуцирующих веществ гидролизата до и после инверсии при проведении гидролиза серной кислотой различных концентраций при температуре 170°C

Концентрация кислоты	0,15%		0,25 %		0,5%	
	Выход РВ, %	Выход РВИ, %	Выход РВ, %	Выход РВИ, %	Выход РВ, %	Выход РВИ, %
Время гидролиза, мин.						
20	15,3	17,2	16,7	17,9	22,9	24,5
40	16,7	17,7	16,4	22,4	24,0	25,6
60	17,9	18,1	19,8	21,3	25,6	27,7
80	18,7	20,3	23,2	24,9	27,2	30,3

Таблица 2 – Содержание редуцирующих веществ гидролизата до и после инверсии при проведении гидролиза серной кислотой различных концентраций при температуре 180 °С

Концентрация кислоты	0,15%		0,25 %		0,5%	
Время гидролиза, мин.	Выход РВ, %	Выход РВИ, %	Выход РВ, %	Выход РВИ, %	Выход РВ, %	Выход РВИ, %
20	17,6	18,3	22,4	23,7	22,9	24,5
40	20,1	20,9	23,1	24,2	24,0	25,6
60	22,2	23,1	24,9	26,4	26,7	27,2
80	23,2	24,1	26,8	29,3	27,2	30,3

На рисунке 1 представлена характерная хроматограмма углеводов гидролизата полученного при концентрациях кислоты 0,25 и 0,15%. По данным хроматографии расчетное содержание ксилозы в гидролизатах составляет 72,1% и 79,6% от суммы сахаров соответственно, что позволяет сделать вывод о пригодности гидролизатов из древесины березы для получения ксилита.

В таблице 3 приведены сравнительные характеристики процессов и качества гидролизатов, полученных традиционным способом и с помощью ультранизких концентраций серной кислоты.

Как видно из данных таблицы расход кислоты при использовании ультранизких концентраций более чем в 3 раза меньше, чем при традиционном методе гемицеллюлозного гидролиза. Цветность полученного гидролизата при равной концентрации сахаров также значительно ниже, чем при традиционном гидролизе, что позволит существенно снизить затраты на осветление ксилозного раствора.

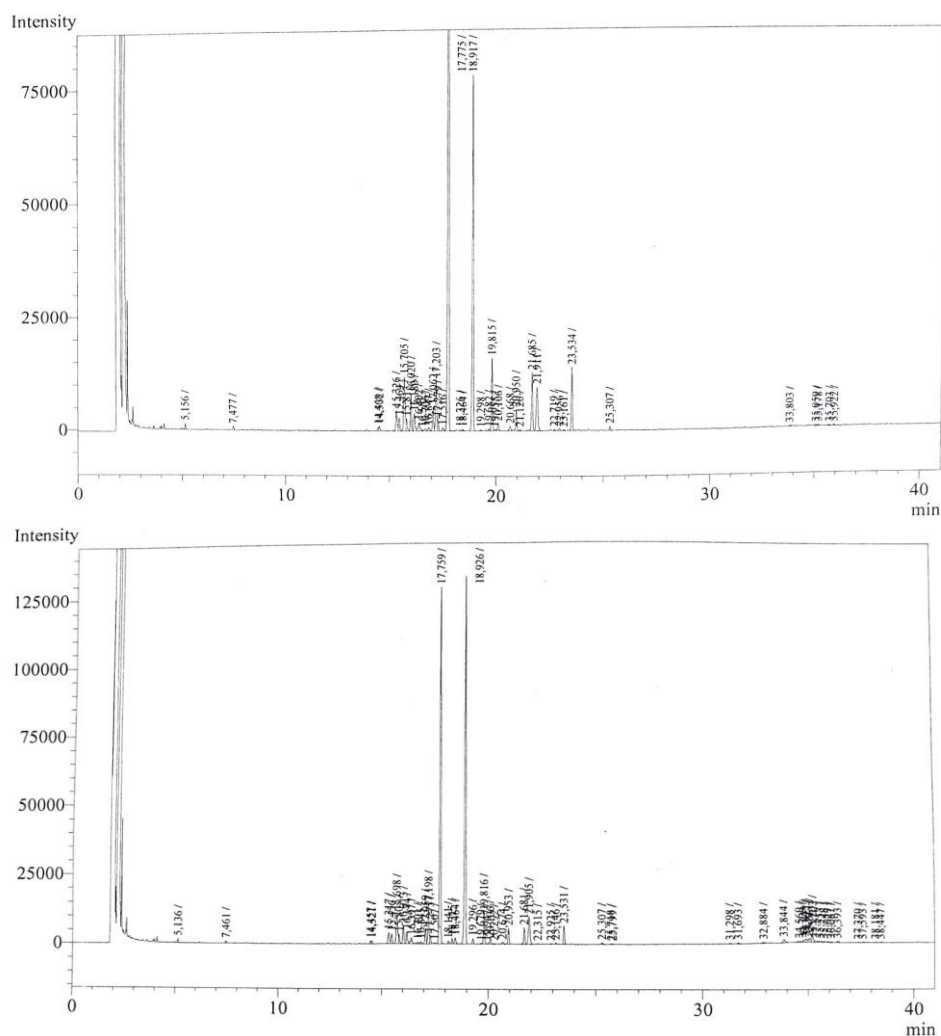


Рис. 1 Хроматограммы гемицеллюлозного гидролизата, полученного при использовании ультранизких концентраций серной кислоты

Таблица 3 – Сравнительные характеристики процессов гидролиза при различных концентрациях серной кислоты

Параметры	Гидролиз ультранизкими концентрациями кислоты	Традиционный гидролиз [4]
Концентрация серной кислоты, %	0,15	0,75
Гидро модуль варки	5	4
Расход серной кислоты, кг/т а.с.д.	7,5	30
Температура, °С	180	130
Время обработки, минут	80	180
Выход РВИ, % от сухой древесины	24,1	24,5
Содержание ксилитозы, % от сахаров	72,1	79,6
Доброкачественность (ДК _{РВ}), %	81,8	73,5
Цветность, ед.Штаммера	44,6	80,4

Заключение

1. Показана возможность проведения глубокого гидролиза гемицеллюлоз древесины березы ультранизкими концентрациями серной кислоты
2. Расход кислоты при использовании ультранизких концентраций более чем в пять раз ниже, чем при традиционных способах гидролиза
3. Доброкачественность гидролизатов полученных с использованием ультранизких концентраций серной кислоты выше, чем при традиционных способах гидролиза
4. Цветность гемицеллюлозных гидролизатов, полученных при использовании ультранизких концентраций серной кислоты значительно ниже, чем при традиционных способах гидролиза.

Литература

1. Munton S.L., Birch G.G. Accession of sweet stimuli to receptors. I. Absolute dominance of one molecular species in binary mixtures // Journal of Theoretical Biology. 1985. Vol. 112. P. 539–551.
2. Исследования компании Abercade «Краткий обзор российского рынка сахарозаменителей и подсластителей»// Russianfoodanddrink.2012.№6
3. R S Prakasham, R Sreenivas Rao and Phil J. Hobbs Current trends in biotechnological production of xylitol and future prospects// Current Trends in Biotechnology and Pharmacy Vol. 3 (1) 8-36, January 2009. ISSN 0973-8916
4. Выглазов В.В. Технология высококачественного ксилита и других полиолов на основе пентозансодержащего растительного сырья.– автореферат диссертации на соискание ученой степени д.т.н./СПб.– 2004.– 40с.
5. Garrote G., Domínguez H., Parajó J.C. Autohydrolysis of corncob: Study of non-isothermal operation for xylooligosaccharide production // J. Food Eng. 2002. Vol. 52. P. 211–218.
6. Carvalho F., Duarte L.C., Lopes S., Parajó J.C., Pereira H.; Gírio F.M. Evaluation of the detoxification of brewery's spent grain hydrolysate for xylitol production by *Debaryomyces hansenii* CCMI 941 // Process Biochem. 2005. Vol. 40. P. 1215–1223.
7. El Hage R., Chrusciel L., Desharnais L., Brosse N. Effect of autohydrolysis of *Miscanthus x giganteus* on lignin structure and organosolv delignification // Bioresour. Technol. 2010. Vol. 101. P. 9321–9329.
8. Zhu L., O'Dwyer J.P., Chang V.S., Granda C.B., Holtzaple M.T. Structural features affecting biomass enzymatic digestibility // Bioresour. Technol. 2008. Vol. 99. P. 3817–3828.
9. Синицын А.П., Синицына О.А. Биоконверсия возобновляемой растительной биомассы на примере биотоплива второго поколения: сырьё, предобработка, ферменты, процессы, экономика// Успехи биологической химии, т. 61, 2021, с. 347–414
10. Rivas B., Torre P., Domínguez J.M., Conventi A., Parajó J.C. Purification of xylitol obtained by fermentation of corncob hydrolysates // J. Agric. Food Chem. 2006. Vol. 54. P. 4430–4435.
11. Kumar P., Barrett D.M., Delwiche M.J., Stroeve P. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. Vol. 48. P. 3713–3729.
12. Taherzadeh M.J., Karimi K. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A review // Int. J. Mol. Sci. 2008. Vol. 9. P. 1621–1651.

13. Taherzadeh M.J., Karimi K. Enzyme-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: A review // BioResource. 2007. Vol. 2. P. 707–738.

14. Емельянова И.З. Химико-технический контроль гидролизных производств // М.: Лесная промышленность. 1976. С. 376. [Emel'yanova I.Z. Himiko-tehnicheskij kontrol' gidroliznyh proizvodstv // М.: Lesnaya promyshlennost'. 1976. 376 p.]

15. Баканов В. В., Ведерников Д. Н. Хабарова Л. С. Extractive substances of saprotrophic mushrooms *lentinula edodes* and *pholiota squarrosa*. heavy metal content // Химия растительного сырья. СПб-2020. - 67–72с.

16. A.I. Ruiz-Matute et al. Derivatization of carbohydrates for GC and GC-MS analyses / J. Chromatogr. B 879 (2011) 1226–1240

© Ротарь Е.Н. – студент кафедры технологии лесохимических продуктов, химии древесины и биотехнологии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова» (ФГБОУ ВО «СПбГЛТУ»), e-mail: wenia_rotar@mail.ru; Никитин А.А. – студент кафедры технологии лесохимических продуктов, химии древесины и биотехнологии ФГБОУ ВО «СПбГЛТУ», e-mail: nikitin.nikitin-unebam2017@yandex.ru; Бахтиярова А.В. – ст.препод. кафедры технологии лесохимических продуктов, химии древесины и биотехнологии ФГБОУ ВО «СПбГЛТУ», e-mail: nyugoc@rambler.ru; Сизов А.И. – канд.техн.наук, доцент кафедры технологии лесохимических продуктов, химии древесины и биотехнологии ФГБОУ ВО «СПбГЛТУ», e-mail: sizov.alex@gmail.com.

UDC 661.123

HYDROLYZED WITH DILUTE ACID TO PRODUCE XYLOSE HYDROLYZATE

E.N. Rotar, A.A. Nikitin, A.V. Bakhtiyarova, A.I. Sizov

Obtaining xylose hydrolyzate in the production of xylitol is the main stage that determines the quality and cost of the final product. The aim of the work was to study the hydrolysis of birch wood with ultra-low acid concentrations to obtain a high quality xylose hydrolyzate suitable for xylitol production. The paper presents data on the depth of hydrolysis of the hemicellulose part of wood with acid solutions of low concentrations. The characteristics of the obtained hydrolyzate are given.

Keywords: xylitol, xylose, hydrolysis with low concentrations

References

1. Munton S.L., Birch G.G. Accession of sweet stimuli to receptors. I. Absolute dominance of one molecular species in binary mixtures // Journal of Theoretical Biology. 1985. Vol. 112. P. 539–551.

2. Abercade Research "A Brief Overview of the Russian Sugar Substitutes and Sweeteners Market"// Russianfoodanddrink.2012.№6 [Issledovania kompanii Abercade "Kratki obzorrossi'skogo rinkca sacharozamenitelei I podslastitelei"// Russianfoodanddrink.2012.№6] (InRuss).

3. R S Prakasham, R Sreenivas Rao and Phil J. Hobbs Current trends in biotechnological production of xylitol and future prospects// Current Trends in Biotechnology and Pharmacy Vol. 3 (1) 8-36, January 2009. ISSN 0973-8916.

4. Vilazov V.V. [Technology of high-quality xylitol and other polyols based on pentose-containing plant raw materials]; - Technologiya visocockachestvennogo ksilita I drugih poliolorov na osnove pentozsoderzhashego rastitel'nogo sir'ya; [dissertation author's abstract for the degree of Doctor of Technical Sciences]; - avtoreferat disertatii na soiskanie uchenoi stepeni d.t.n.; /SPb - 2004. - 40p. (InRuss).

5. Garrote G., Domínguez H., Parajó J.C. Autohydrolysis of corncob: Study of non-isothermal operation for xylooligosaccharide production // J. Food Eng. 2002. Vol. 52. P. 211–218.

6. Carvalho F., Duarte L.C., Lopes S., Parajó J.C., Pereira H., Gírio F.M. Evaluation of the detoxification of brewery's spent grain hydrolysate for xylitol production by *Debaryomyces hansenii* CCMI 941 // Process Biochem. 2005. Vol. 40. P. 1215–1223.

7. El Hage R., Chrusciel L., Desharnais L., Brosse N. Effect of autohydrolysis of *Miscanthus x giganteus* on lignin structure and organosolv delignification // Bioresour. Technol. 2010. Vol. 101. P. 9321–9329. (inEng)

8. Zhu L., O'Dwyer J.P., Chang V.S., Granda C.B., Holtzapple M.T. Structural features affecting biomass enzymatic digestibility // Bioresour. Technol. 2008. Vol. 99. P. 3817–3828.
9. Sinitzin A.P., Sinitzina O.A. [Bioconversion of renewable plant biomass using the example of second-generation biofuels: raw materials, preprocessing, enzymes, processes, economics]; - Biokonversiaia obnovliaemoi rastitelnoi biomassi na primere biotopliva vtorogo pokoleniia; [Advances in biological chemistry]; - Uspehi biologicheskoi himii, t.61, 2021, p.347-414 (InRuss).
10. Rivas B., Torre P., Domínguez J.M., Converti A., Parajó J.C. Purification of xylitol obtained by fermentation of corn cob hydrolysates // J. Agric. Food Chem. 2006. Vol. 54. P. 4430–4435.
11. Kumar P., Barrett D.M., Delwiche M.J., Stroeve P. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. Vol. 48. P. 3713–3729.
12. Taherzadeh M.J., Karimi K. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A review // Int. J. Mol. Sci. 2008. Vol. 9. P. 1621–1651.
13. Taherzadeh M.J., Karimi K. Enzyme-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: A review // BioResource. 2007. Vol. 2. P. 707–738.
14. Emel'yanova I.Z. [Chemical and technical control of hydrolysis industries]; Himiko-tekhnicheskii kontrol' gidroliznykh proizvodstv; [Moscow.: Forest industry] // M.: Lesnaya promyshlennost'. 1976. 376 p.] (InRuss).
15. Bakanov V.V., Vedernikov D.N., Khabarova L.S. Extractive substances of saprotrophic mushrooms *lentinula edodes* and *pholiota squarrosa*. heavy metal content; [Chemistry of plant raw materials]; *Chimia rastitel'nogo sir'ya*/ SPb - 2020. - pp. 67 - 72
16. A.I. Ruiz-Matute et al. Derivatization of carbohydrates for GC and GC-MS analyses // J. Chromatogr. B 879 (2011) p.p. 1226–1240.

© Rotar E.N. – Student of the Department of Technology of Forest Chemical Products, Wood Chemistry and Biotechnology, St. Petersburg State Forestry University named after S. M. Kirov (SPbSFU), e-mail: wenia_rotar@mail.ru; Nikitin A.A. – Student of the Department of Technology of Forest Chemical Products, Wood Chemistry and Biotechnology, SPbSFU, e-mail: nikitin.nikitin-unebam2017@yandex.ru; Bakhtiyarova A.V. – Senior lecturer of the Department of Technology of Forest Chemical Products, Wood Chemistry and Biotechnology, SPbSFU, e-mail: nyroc@rambler.ru; Sizov A.I. – PhD in Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Technology of Forest Chemical Products, Wood Chemistry and Biotechnology, SPbSFU, e-mail: sizov.alex@gmail.com.

УДК 66.040.02

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОХЛАЖДЕНИЯ В УСТАНОВКЕ ПРОИЗВОДСТВА АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ

Р.Г. Сафин, Р.Р. Зиятдинов, Т.О. Степанова, Д.Г. Рябушкин, Д.Р. Гумеров, В.Г. Сотников

Разработана математическая модель процесса охлаждения активированного угля в непрерывно-действующей установке. Проведено физическое и математическое моделирование процессов испарительного и вакуумного охлаждения угля, позволяющее определить рациональные параметры зон охлаждения и оптимальные режимы процесса. Представлены расчетные и экспериментальные зависимости температуры поверхности угля и пара по высоте слоя для зоны испарительного охлаждения, а так же зависимости влагосодержания угля от давления в вакуумной камере и от его начальной температуры для зоны вакуумного охлаждения. Разработанная математическая модель может быть использована для расчета других технологических процессов, связанных с необходимостью интенсивного охлаждения дисперсных материалов.

Ключевые слова: активированный уголь, охлаждение, тепломассоперенос, сырье.

Введение

Активированный уголь широко используется в различных стадиях технологических процессов химической, нефтегазодобывающей и перерабатывающей промышленности, на предприятиях энергетики, в пищевом производстве, медицине, фармацевтике и во многих других отраслях. Благодаря

адсорбционным свойствам, активированные угли позволяют получать продукцию высокой степени очистки, способствуют интенсификации процессов и позволяют эффективно решать проблемы защиты окружающей среды от вредного воздействия производственных выбросов и сбросов сточных вод.

Промышленное применение активированных углей, по данным исследования [1], характеризуются следующими показателями (%): производство пищевой продукции - 42,6; производство промышленной продукции - 38,0; охрана окружающей среды - 10,0; очистка питьевой воды - 4,7; производство медицинских препаратов, гемо-и энтеросорбентов - 4,7.

В качестве сырья для получения активированного угля используют древесину, древесный уголь, торф, бурые и каменные угли, а также отходы растительного происхождения (скорлупа грецкого ореха, фруктовые косточки, кукурузные початки и т.д.).

Одним из основных видов сырья, используемого в России для производства активированного угля, является древесный уголь, особенность которого заключается в низком содержании таких примесей, как фосфор и сера.

На сегодняшний день для производства углей марки БАУ (уголь активированный древесный дробленый, ГОСТ 6217–74) используется древесный уголь марки А, получаемый из твердых лиственных пород деревьев, преимущественно из березы.

На кафедре переработки древесных материалов Казанского национального исследовательского технологического университета была разработана энерго- и ресурсосберегающая непрерывно-действующая установка, предназначенная для производства активированного угля. Моделирование процессов в зонах сушки, пиролиза и активации приведено в работах [2÷5]. Охлаждение активированного угля с целью предотвращения его самовозгорания в зонах охлаждения требует дополнительных исследований. В связи с этим, в работе поставлены следующие задачи:

- разработать математическую модель процесса охлаждения активированного угля в непрерывно-действующей установке;
- провести экспериментальное и математическое моделирование процессов испарительного и вакуумного охлаждения угля, позволяющее определить рациональные параметры зон охлаждения и оптимальные режимы процесса.

Методы и материалы

Непрерывно-действующая энерго- и ресурсосберегающая установка для производства активированного угля [1] состоит из вертикальной реторты, в которой за счет гравитационных сил происходит движение органических отходов через зоны сушки, пиролиза, активации, охлаждения с превращением их в активированный уголь, системы сепарации образующихся газов, топочного устройства, системы газоочистки, рекуперативных теплообменников [6].

На рисунке 1 представлена схема зоны охлаждения активированного угля водой, состоящей из зоны конвективного и испарительного охлаждения – 1, 3, зоны накопления – 4 и зоны вакуумного охлаждения – 5.

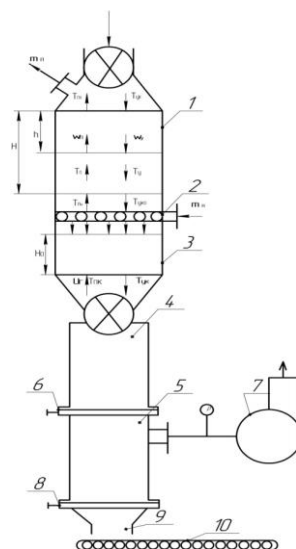


Рис. 1. Зона испарительного и конвективного охлаждения активированного угля

В зоне испарительного охлаждения 3, в нижней части, на высоте $H_0=(0,15\div 0,2)(H+H_0)$ находится коллектор 2, через который подается вода для охлаждения угля до температуры 90-100°C. В зоне конвективного охлаждения 1 (высотой – H) уголь охлаждается образовавшимся водяным паром. Он, в свою очередь, перегревается до температуры $T_{ПК}$. Далее увлажненный и охлажденный активированный уголь направляют в зону накопления 4. При заполнении угля в зоне накопления 4 открывают вакуумный клапан 6 и содержимое сбрасывают в зону вакуумного охлаждения 5. Затем камеру 5 герметизируют вакуумным клапаном 6 и включают вакуумный насос 7. При достижении остаточного давления 3-6 кПа охлажденный и подсушенный активированный уголь открытием вакуумного клапана 8 перемещают в узел выгрузки активированного угля 9 и передают ленточным конвейером 10 на укупорку [7, 8].

Для определения рациональных параметров зоны охлаждения и оптимальных режимов процесса необходимо провести моделирование процессов испарительного и вакуумного охлаждения [9].

В зоне конвективного охлаждения теплоперенос в слое угля описывается уравнением Фурье:

$$w_y \frac{\partial T_y}{\partial h} = a_{ty} \frac{\partial^2 T_y}{\partial x^2} \quad (1)$$

Для решения дифференциального уравнения (1) вводим краевые условия: начальные условия

$$T_{y|h=0} = T_{yA}; \quad (2)$$

для зоны конвективного охлаждения граничные условия имеет вид

$$\lambda \frac{\partial T_y}{\partial x} \Big|_{x=R} = \alpha (T_y - T_{II}); \quad (3)$$

для зоны испарительного охлаждения оно имеет вид:

$$T_{y|h=H_0} = T_{IIH}(P); \quad (4)$$

где T_{yA} – температура угля после зоны активации; λ – теплопроводность угля; H – высота зоны конвективного охлаждения; α – коэффициент теплоотдачи, определяется из критериального уравнения для ламинарного движения газа; T_{IIH} – температура пара в зоне испарительного охлаждения.

Тепломассоперенос в паре определяется соотношением:

$$w_{II} \frac{dT_{II}}{dh} = \frac{\alpha}{c_{II} \cdot \rho_{II}} (T_{II} - T_y) \quad (5)$$

где ρ_{II} – плотность пара; T_y – температура угля.

Решение (5) проводится при начальном условии:

$$T_{II|h=0} = T_{ПК} \quad (6)$$

где $T_{ПК}$ – температура пара на выходе из зоны конвективного охлаждения (задается из априорной информации).

В зоне испарительного охлаждения вода на охлаждение угля расходуется на создание пара и увлажнение угля

$$m_B = m_{II} + U_{II} \cdot m_y \quad (7)$$

Тепловая энергия, отделяемая от угля, расходуется на нагрев воды до температуры кипения и создание пара

$$m_y \cdot c_y \cdot \Delta T_y = m_B \cdot c_B (\Delta T_B) + m_{II} \cdot r \quad (8)$$

где m_y – масса угля; c_y – теплоемкость угля;

Разделив (7, 8) на рабочий объем зоны испарения, уравнения материального и теплового баланса можно записать в следующем виде:

$$\rho'_B = \rho'_\Pi + U_\Gamma \cdot \rho'_y \quad (9)$$

$$\rho'_y \cdot c_y \cdot \Delta T_y = \rho'_B \cdot c_B \cdot \Delta T_B + \rho'_\Pi \cdot r \quad (10)$$

где $\rho'_y = \frac{m_B}{V_0}$ – плотность орошения рабочей зоны испарения, кг/м³;

$\rho'_y = \varepsilon \cdot \rho_y$ – насыпная плотность угля, кг/м³;

$\rho'_\Pi = \rho_\Pi \cdot \varepsilon$ – концентрация пара в рабочей зоне испарения, кг/м³.

Плотность пара в соответствии законом Клайперона-Менделеева определяется давлением:

$$\rho_\Pi = \frac{P \cdot \mu}{R \cdot T_\Pi} \quad (11)$$

Давление пара, в свою очередь, определяется уравнением Антуана

$$P = \exp \left(A - \frac{B}{T_\Pi} \right) \quad (12)$$

Порозность насыпного слоя определяется по соотношению:

$$\varepsilon = \frac{V_0}{V_0} \frac{V_{ms}}{V_0} = \frac{V_{nop}}{V_0} \quad (13)$$

Объем рабочей зоны испарения рассчитывается по формуле:

$$V_0 = F \cdot H_0 \cdot (1 - \varepsilon) \quad (14)$$

где F – сечение аппарата.

Объем пор определяется по формуле:

$$V_{nop} = \varepsilon \cdot F \cdot H_0 \quad (15)$$

Избыточное давление в зоне испарительного охлаждения должно быть рассчитано исходя из того, что пар должен преодолеть сопротивление слоя в зоне конвективного охлаждения и зоне активации и сопротивления в трубопроводах парогенератора

$$P_{изб} = \Delta P_{cl} + \Delta P_{mp} \quad (16)$$

Сушка увлажненного активированного угля проводится в вакуумной камере – 5 (рис.1) понижением давления и описывается дифференциальными уравнениями тепломассопереноса:

$$\frac{\partial U}{\partial \tau} = a_m \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + a_m \delta \frac{\partial^2 T_y}{\partial x^2} \quad (17)$$

$$\frac{\partial T_y}{\partial \tau} = a_T \frac{\partial^2 T_y}{\partial x^2} + \varepsilon \frac{r}{c} \frac{\partial U}{\partial \tau} \quad (18)$$

Начальные условия для уравнений (15, 16) определяются влажностью и температурой после зоны испарительного охлаждения

$$\begin{aligned} U(x,0) &= U_\Gamma \\ T_y(x,0) &= T_{yK} \end{aligned} \quad (19)$$

Граничные условия определяются из уравнений Антуана и Фрейндлиха

$$T_y(R;\tau) = \frac{B}{A - \ln p} \quad (20)$$

$$U(R;\tau) = a \left(\frac{P}{P_H} \right)^c \quad (21)$$

где x – текущая толщина бесконечной пластины; R – толщина бесконечной пластины.

При сушке мелкодисперсного активированного угля дифференциальные уравнения (15, 16) сводятся к уравнениям

$$cdT = rdU \quad (22)$$

Теплоемкость влажного угля определяется соотношением:

$$c = c_y + c_6 U \quad (23)$$

Скрытая теплота парообразования в зависимости от температуры определяется из выражения:

$$r = r_0 + (c_{II} - c_6) \quad (24)$$

В ходе исследований получены экспериментальные зависимости температуры угля на поверхности и температура пара по высоте слоя для зоны испарительного охлаждения (рис. 2). На рисунке 2 кривые 1 и 2 в зоне конвективного охлаждения получены экспериментальным путем.

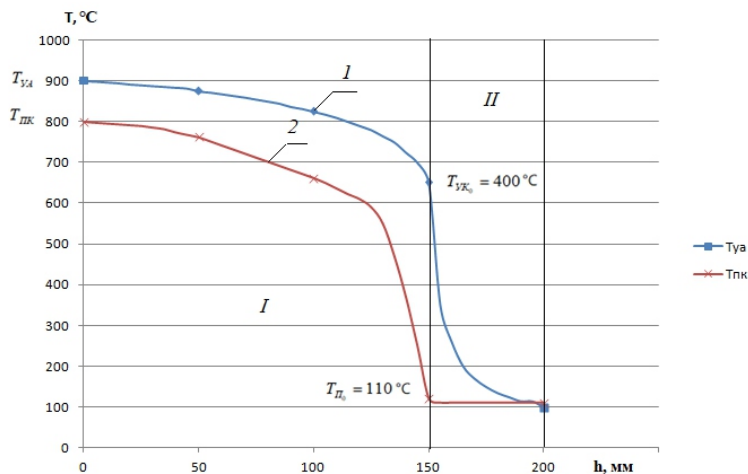


Рис. 2. Зависимость температуры поверхности угля: 1 - в центре, 2 - на поверхности

Анализ кривой показывает, что в зоне орошения, на высоте слоя 150 мм, температура поверхности угля резко падает с 400 до 100 °C и образуется пар с температурой 110 °C. В зоне конвективного охлаждения пар, соприкасаясь с горячим углем, интенсивно нагревается со 110 °C до 800 °C, а уголь охлаждается с 900 °C до 400 °C. Расхождение экспериментальных точек от расчетных не превышает 15 %.

В зоне вакуумного охлаждения происходит сушка активированного угля за счет уменьшения внутренней энергии, т.е. за счет понижения температуры влажного угля. Для установки производительностью 100 кг/час вакуумная камера может быть изготовлена из цилиндра диаметром $d=0,4$ м и высотой $h=1,0$ м. При подключении такой камеры к водокольцевому вакуумному насосу ВВН-1-1,5 уменьшение давления и температуры на поверхности угля происходит по кинетическим зависимостям представленным на рис. 3 [10÷12].

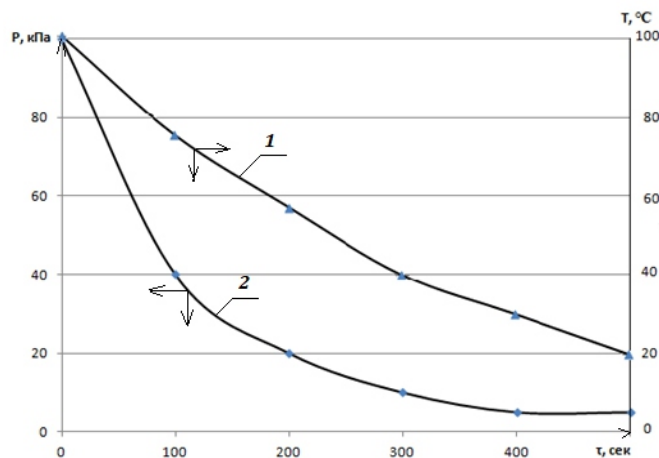


Рис.3. Кинетические зависимости давления - 1 и температуры активированного угля - 2 в вакуумной камере

Изменение влагосодержания активированного угля определяется начальным влагосодержанием $U_Г$ и температурой $T_{УК}$.

На рисунке 4 приведены экспериментальные зависимости влагосодержания угля от давления в вакуумной камере при различных начальных влагосодержаниях U_r .

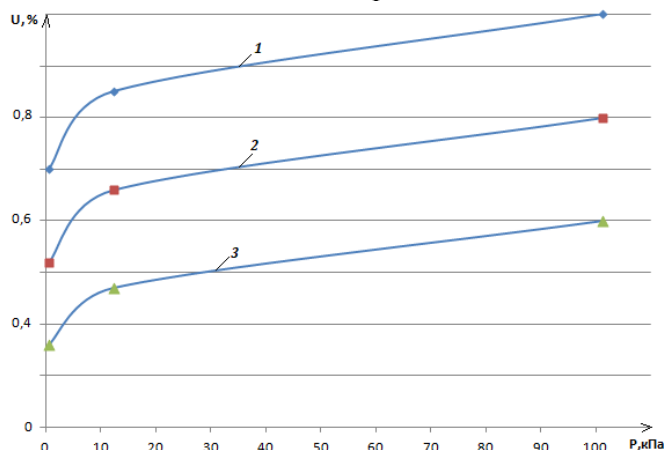


Рис. 4. Зависимость влагосодержания активированного угля от давления: 1- $U_r=1,0$; 2- $U_r=0,8$; 3- $U_r=0,6$

На рисунке 5 приведены экспериментальные зависимости влагосодержания угля от начальной температуры активированного угля $T_{ук}$, поступающего на сушку и охлаждение в вакуумной камере [13÷15].

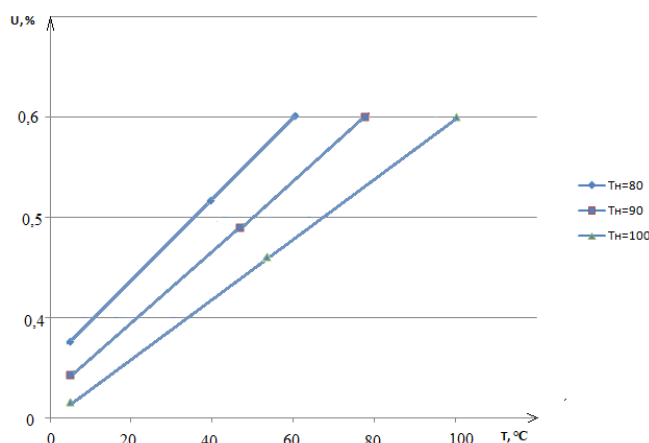


Рис. 5. Зависимость влагосодержания активированного угля от начальной температуры: 1- $T_{ук}=60^{\circ}\text{C}$; 2- $T_{ук}=80^{\circ}\text{C}$; 3- $T_{ук}=100^{\circ}\text{C}$

Отклонения расчетных и экспериментальных данных не превышает 10 %, поэтому можно утверждать, что разработанная модель охлаждения адекватно описывает процесс и может быть реализована для определения рациональных параметров внутренней камеры и технологических режимов.

Из анализа представленных кривых (рис. 4, 5) видно, что уголь, поступающий в вакуумную камеру должен быть с влагосодержанием порядка 60 % и с температурой $90\div 100^{\circ}\text{C}$. При этих условиях активированный уголь будет охлаждаться до температуры примерно 20°C .

Заключение

Разработана математическая модель процесса охлаждения активированного угля в непрерывно-действующей установке. Проведено экспериментальное и математическое моделирование процессов испарительного и вакуумного охлаждения.

В результате моделирования получены расчетные и экспериментальные зависимости температуры поверхности угля и температуры пара по высоте слоя в зоне испарительного охлаждения. Для зоны сушки и вакуумного охлаждения получены расчетные и экспериментальные зависимости влагосодержания угля от давления в вакуумной камере и от его начальной температуры.

Представленная математическая модель может быть использована для расчета других технологических процессов, связанных с необходимостью интенсивного охлаждения дисперсных материалов.

Литература

1. Будницкий Г.А., Матвеев В.С., Казаков М.Е. // Хим. волокна. - 1993. - № 5. - С. 19-22.
2. Пат 2694347 РФ, МПК С 10 В 53/00. Способ получения активированного угля / Р.Г. Сафин [и др.]; заявл. 09.01.2019; опубл. 11.07.2019.
3. Зиятдинов Р.Р., Степанова Т.О., Сафин Р.Г., Зиятдинова Д.Ф., Ахметова Д.А. // Конвективная сушка измельченной древесины перед термохимическим процессом переработки древесных материалов // Деревообрабатывающая промышленность. - 2019 г. - № 1. - С. 66-73.
4. Зиятдинов Р.Р., Сафин Р.Г., Степанова Т.О., Зиятдинова Д.Ф., Ахметова Д.А. // Исследования процесса пирогазификационной переработки биомассы // Деревообрабатывающая промышленность. - 2019 г. - № 3. - С. 83-93.
5. Зиятдинов Р.Р., Хабибуллина А.Р., Сафин Р.Г., Зиятдинова Д.Ф., Ахметова Д.А. // Термохимическая переработка древесных отходов в активированный уголь // Деревообрабатывающая промышленность. - 2019 г. - № 1. - С. 84-93.
6. Тимербаев Н.Ф., Сафин Р.Г., Зиятдинова Д.Ф., Степанова Т.О. Конвективная сушка дисперсных материалов перед термохимическим процессом переработки // Известия высших учебных заведений. ПРОБЛЕМЫ ЭНЕРГЕТИКИ. - 2019. - Т.21. - С.29-37.
7. Timerbaev N.F. Modeling the process of direct-flow gasification of wood waste // Bulletin of Kazan University of Technology. 2011. № 7.
8. Manigomba J.A. Prospects for biomass energy use in the republic of Burundi / J.A. Manigomba, N.D. Chichirova, V.B. Gruzdev, E. Ndikumana, A.I. Lyapin // International Journal of Mechanical Engineering and Technology (IJMET). January 2019. V.10, I.01.pp. 1371-1382.
9. Tuntsev D.V. The mathematical model of fast pyrolysis of wood waste / Tuntsev, D.V., Safin, R.G., Hismatov, R.G., Halitov, R.A., Petrov, V.I. // In 2015 Int. Conf. on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems (MEACS) pp 1-4.
10. Timerbaev N.F. Modeling of the process of energy-technological treatment of wood waste by method of direct-flow gasification / Timerbaev, N.F., Safin, R.G., Safin, R.G., Ziatdinova, D.F. // Journal of Engineering and Applied Sciences 9(5), pp. 141-146, 2014.
11. Timerbaev N.F. The development of experimental setups and experimental studies of the process of energy-technological processing of wood / Timerbaev N.F., Safin R.G., Ziatdinova D.F., Fomin A.A., Mohovikov A.A. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 142(1), 012096.
12. Sadrtidinov A.R., Sattarova Z.G., Prosvirnikov D.B., Tuntsev D.V. Modeling of thermal treatment of wood waste in the gasifiers // Proceedings of 2015 International Conference on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems, MEACS 2015. 2015. P. 7414914.
13. Timerbaev, N.F. Thermochemical processing of organic waste / Timerbaev N.F., Safin R.G., Mazarov I.Yu., Stepanova T.O. // 2019 Thermochemical processing of organic waste IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 643.
14. Safin, R.G. Processing of Renewable Wood Biomass into Thermally Modified Pellets with Increased Combustion Value / Safin R. G., Prosvirnikov D. B., Stepanova T. O. // 2020 Proceedings of the 5th international Conference on Industrial Engineering: Lecture Notes in Mechanical Engineering 387.
15. Mettler, MS. Top ten fundamental challenges of biomass pyrolysis for biofuels / DG. Vlachos, P.J. Dauenhauer // Energy Environ Sci 2012; 2012(5): 797-809.

© Сафин Р.Г. – д-р техн. наук, профессор кафедры переработки древесных материалов ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), e-mail: safin@mail.ru; Зиятдинов Р.Р. – канд. техн. наук, доцент кафедры переработки древесных материалов, ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: radis226@rambler.ru; Степанова Т.О. – аспирант кафедры переработки древесных материалов ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: stepanova-211190@yandex.ru; Рябушкин Д.Г. – аспирант кафедры переработки древесных материалов ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: tabalcao@yandex.ru; Гумеров Д.Р. – аспирант кафедры переработки древесных материалов ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: vcvcvc12345678@gmail.com; Сотников В.Г. – аспирант кафедры переработки древесных материалов ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: vcvcvc12345678@gmail.com.

UDC 66.040.02

MODELING OF THE COOLING PROCESS IN AN ACTIVATED COAL PRODUCTION PLANT

R.G. Safin, R.R. Ziatdinov, T.O. Stepanova, D.G. Ryabushkin, D.R. Gumerov, V.G. Sotnikov

A mathematical model of the activated carbon cooling process in a continuously operating installation has been developed. Physical and mathematical modeling of the processes of evaporative and vacuum cooling of coal, which makes it possible to use different modes of cooling zones and optimal process modes, have been carried out. Presented are the calculated and experimental dependences of the surface temperature of coal and steam over the layer height for the evaporative cooling zone, as well as the dependence of the moisture content of coal on the pressure in the vacuum chamber and on its initial temperature for the vacuum cooling zone. The developed mathematical model can be used to calculate other technological processes associated with the need for intensive cooling of dispersed materials.

Keywords: activated carbon, cooling, heat and mass transfer, raw materials.

References

1. Budnitskiy G.A., Matveev V.S., Kazakov M.E. // [Chem. fibers]. - 1993. - No. 5. - S. 19-22. (InRuss.).
2. Patent № 2694347, IPC C10B 53/00 (2006.01), C10B 53/02 (2006.01). Method for producing activated carbon / R.G. Safin, R.R. Ziatdinov, R.R. Safin, N.F. Timerbaev, T.O. Stepanova, K.V. Valeev, L.M. Rizvanova, D.R. Gumerov, D.G. Ryabushkin, patent holder of the Kazan National Research Technological University. - Publ. 11.07.2019.
3. Ziatdinov R.R., Stepanova T.O., Safin R.G., Ziatdinova D.F., Akhmetova D.A. [Convective drying of crushed wood before thermochemical process of processing of wood materials] Derevoobrabatывayushchaya promyshlennost [Woodworking industry] 2019 - № 1. - pp. 66-73. (InRuss.).
4. Ziatdinov P.P., Safin R.G., Stepanova T.O., Ziatdinova D.F., Akhmetova D.A. [Studies of the process of pyrogenetic processing of biomass] Derevoobrabatывayushchaya promyshlennost [Woodworking industry] 2019, No. 3. P. 83-93. (InRuss.).
5. Ziatdinov P.P., Khabibullina A.R., Safin R.G., Ziatdinova D.F., Akhmetova D.A. [Thermochemical processing of wood waste into activated carbon] Derevoobrabatывayushchaya promyshlennost [Woodworking industry] 2019, No. 1. P. 84-93. (InRuss.).
6. Timerbaev N.F., Safin R.G., Ziatdinova D.F., Stepanova T.O. [Convective drying of dispersed materials before thermochemical processing] Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. PROBLEMY ENERGETIKI [Proceedings of higher educational institutions. ENERGY PROBLEMS] 2019. No.21. P.29-37. (InRuss.).
7. Timerbaev N.F. [Modeling the process of direct-flow gasification of wood waste] [Bulletin of Kazan University of Technology]. 2011. № 7.
8. Manigomba J.A., Chichirova N.D., Gruzdev V.B., Ndikumana E., Lyapin A.I. [Prospects for biomass energy use in the republic of Burundi] [International Journal of Mechanical Engineering and Technology (IJMET)]. January 2019. V.10, I.01.pp. 1371-1382.
9. Tuntsev D.V., Safin R.G., Hismatov R.G., Halitov R.A., Petrov V.I. [The mathematical model of fast pyrolysis of wood waste] [In 2015 Int. Conf. on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems (MEACS)] pp 1-4.
10. Timerbaev N.F., Safin R.R., Safin R.G., Ziatdinova D.F. [Modeling of the process of energy-technological treatment of wood waste by method of direct-flow gasification] [Journal of Engineering and Applied Sciences 9(5)], pp. 141-146, 2014.
11. Timerbaev N.F., Safin R.G., Ziatdinova D.F., Fomin A.A., Mohovikov A.A. [The development of experimental setups and experimental studies of the process of energy-technological processing of wood] [IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 142(1)], 012096.
12. Sadrtidinov A.R., Sattarova Z.G., Prosvirnikov D.B., Tuntsev D.V. [Modeling of thermal treatment of wood waste in the gasifiers] [Proceedings of 2015 International Conference on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems, MEACS] 2015. 2015. P. 7414914.

13. Timerbaev, N.F., Safin R.G., Mazarov I.Yu., Stepanova T.O. [Thermochemical processing of organic waste] [Thermochemical processing of organic waste IOP Conference Series: Materials Science and Engineering] 2019:643.
14. Safin, R. G., Prosvirnikov D. B., Stepanova T. O. [Processing of Renewable Wood Biomass into Thermally Modified Pellets with Increased Combustion] [Proceedings of the 5th international Conference on Industrial Engineering: Lecture Notes in Mechanical Engineering] 2020:387.
15. Mettler MS, Vlachos DG, Dauenhauer PJ. [Top ten fundamental challenges of biomass pyrolysis for biofuels] [Energy Environ Sci 2012]; 2012(5): 797-809.

© **Safin R.G.** - Grand PhD in Engineering sciences, Professor, Department of Wood Materials Processing, Kazan National Research Technological University (KNRTU), e-mail: safin@mail.ru; **Stepanova T.O.** - postgraduate student of the Department of Wood Materials Processing, KNRTU, e-mail: stepanova-211190@yandex.ru; **Ziatdinov R.R.** - PhD in Engineering sciences, Associate Professor of the Department of Wood Materials Processing, KNRTU, e-mail: radis226@rambler.ru; **Ryabushkin D.G.** - student of the Department of Wood Materials Processing, KNRTU, e-mail: tabalcao@yandex.ru; **Khalitov R.A.** - Grand PhD in Engineering sciences head department equipment of chemical plants KNRTU, e-mail: halitovra@mail.ru; **Sotnikov V.G.** - postgraduate student of the Department of Wood Materials Processing, KNRTU, e-mail: vcvvcv12345678@gmail.com.

УДК 678

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТРИЗОЛЕНА В КАЧЕСТВЕ КОМПАТИБИЛИЗАТОРА ДЛЯ ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

П.С. Захаров, А.Е. Шкуро, Е.А. Каменченко

Целью работы являлось исследование возможности применения тризолен в качестве компатибилизатора для производства древесно-полимерных композитов с полиэтиленовой полимерной матрицей. Тризолен является композиционным материалом на основе сополимера этилена с винилацетатом и минерального наполнителя. В задачи исследования входило изучение влияния содержания тризолен в полимерной матрице композитов на их физико-механические свойства, а также сравнении эффективности действия тризолен с применяемыми в промышленности компатибилизаторами на основе малеинизированных полиолефинов. В результате работы установлено, что применение тризолен в качестве компатибилизатора для древесно-полимерных композитов с полиэтиленовой полимерной матрицей позволяет значительно повысить большинство их эксплуатационных свойств. Наибольший эффект присутствие тризолен оказывает на показатели твердости, жесткости и ударной вязкости материала. Тризолен по своей эффективности в качестве компатибилизатора сопоставим с широко применяемыми в промышленности малеинизированными полиолефинами, и может составить им существенную конкуренцию.

Ключевые слова: ДПКт, древесно-полимерный композит, компатибилизатор, тризолен, метален, физико-механические свойства.

Введение

Важнейшим условием получения качественного изделия из древесно-полимерного композита с термопластичной полимерной матрицей (ДПКт) является однородное смешение полимерной фазы с древесноволокнистым наполнителем. Достижение высоких степеней однородности распределения наполнителя в полиэтиленовой матрице является достаточно непростой задачей, так как компоненты, входящие в состав ДПКт, значительно различаются по своей химической природе. Чтобы увеличить адгезию между фазами ДПКт и повысить однородность композиционного материала в промышленности применяют специальные добавки – компатибилизаторы [1]. Механизм действия компатибилизатора показан на рисунке 1[2].

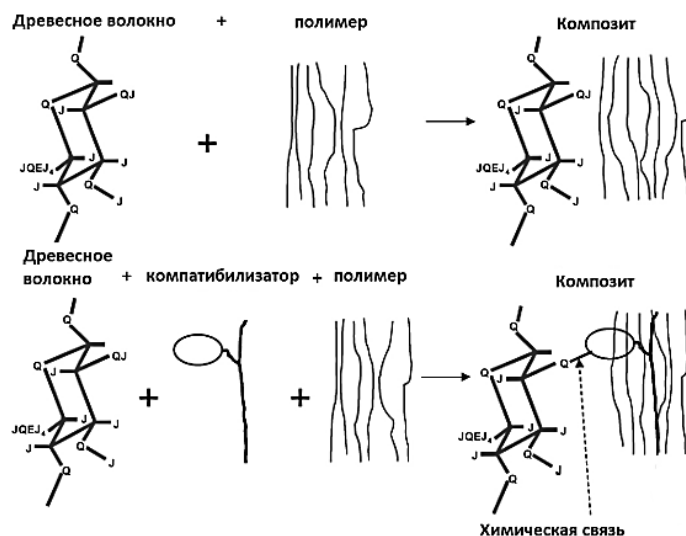


Рис. 1. Механизм действия компатибилизатора

Наиболее распространенным типом компатибилизаторов сегодня являются полиолефины с привитыми группами малеинового ангидрида. Как правило, компатибилизатор это один из наиболее дорогостоящих компонентов, входящих в состав ДПКт [1-3]. Поэтому поиск новых более эффективных и дешевых компатибилизаторов представляет большой интерес для широкого круга производителей древесно-полимерных композитов. Вследствие распространенности, коммерческой доступности и высокой адгезии к различным типам материалов перспективным представляется применение в качестве компатибилизаторов для ДПКт сополимеров этилена с винилацетатом (СЭВА, сэвиленов) и композиций на их основе.

Исследования, проведенные на кафедре Технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров Уральского государственного лесотехнического университета, показали [4, 5], что наличие в составе полимерной матрицы винилацетатных групп приводит к повышению водостойкости и ударной вязкости ДПКт. Повышенная водостойкость образцов, содержащих функциональные группы винилацетата, связана с морфологией композитов, обусловленной улучшенной совместимостью полимерной матрицы с древесным наполнителем. Так же установлено, что с увеличением содержания винилацетатных групп в полимерной матрице ДПКт повышается способность композитов к биоразложению в грунте. К негативным эффектам, связанным с использованием СЭВА в качестве компатибилизатора следует отнести падение таких показателей как прочность при изгибе, твердость и жесткость. Для того, что бы сгладить негативное влияние сэвиленов на некоторые свойства ДПКт, предлагается использовать компаунды на основе СЭВА и минеральных наполнителей, предающих полимеру необходимые жесткость и твердость. Одним из таких компаундов является тризолен, представляющим композицию на основе сэвилена, минерального наполнителя и специальных добавок-модификаторов [6].

Целью работы являлось исследование возможности применения тризолен в качестве компатибилизатора для получения древесно-полимерного композита с полиэтиленовой полимерной матрицей. В задачи исследования входило выявление закономерностей влияния содержания тризолен в полимерной матрице композита на его физико-механические свойства, а также сравнении эффективности действия тризолен с применяемыми в промышленности компатибилизаторами на основе малеинизированных полиолефинов.

Методы и материалы

В качестве полимерной матрицы для ДПКт в работе использовался полиэтилен низкого давления марки 273-83 (ГОСТ 16338-85) производства ОАО «Казаньоргсинтез» (ПЭНД). В качестве наполнителя использовали древесную муку хвойных пород марки ДМ-180 (ГОСТ 16361-87) производитель ООО «Юнайт». В качестве смазывающих агентов применялись стеариновая кислота техническая марки Т-32 (ГОСТ 6484-96) и окисленный полиэтилен (поставщик ООО «Русхимнефть»).

В качестве компатибилизаторов в работе использовали тризолен 200/U - (DITRISOL GmbH, Германия) и метален F-1018 (АО МЕТАКЛЭЙ, Российская Федерация). Тризолен – это адгезионный композиционный состав на основе сополимера этилена с винилацетатом, содержащий неорганические минеральные наполнители (4-7 мас. % слюды) и органические модификаторы [6]. Метален F-1018 представляет собой композицию полиэтилена высокой плотности, модифицированного малеиновым ангидридом для придания полиэтилену адгезионных свойств и сродства к полимерам, содержащим полярные группы, и неорганическим наполнителям [7].

Для исследования влияния содержания тризолена в полимерной матрице на физико-механические свойства ДПКт была получена серия образцов композитов в соответствии с рецептурами, показанными в таблице 1.

Смешение компонентов ДПКт производилось на двухшнековом лабораторном экструдере при температуре 180-200 °С. Полученная древесно-полимерная смесь (ДПС) охлаждалась до комнатной температуры, а затем подвергалась измельчению. После этого методом горячего прессования изготавливались диски, использованные для изготовления стандартных образцов и испытаний их физико-механических свойств. Для полученных в работе материалов были определены показатели следующих свойств: прочность при изгибе (МПа); твёрдость по Бринеллю (МПа); модуль упругости при сжатии, предел прочности при растяжении (МПа); число упругости (%); пластичность (%); α – ударная вязкость (кДж/м²); предел прочности при растяжении (МПа); относительное удлинение при растяжении (%); водопоглощение за 24 часа (мас. %); водопоглощение за 7 суток (мас. %); водопоглощение за 30 суток (мас. %).

Таблица 1 – Рецептуры композитов

<i>Условное обозначение композита</i>	<i>Содержание в композите, %</i>					
	<i>Древесная мука</i>	<i>ПЭНД</i>	<i>Окисленный полиэтилен</i>	<i>Стеариновая кислота</i>	<i>Тризолен 200/U</i>	<i>Метален F-1018</i>
ПЭНД	50,0	48,5	0,75	0,75	0,0	0,0
T1	50,0	48,0	0,75	0,75	0,5	0,0
T3	50,0	47,0	0,75	0,75	1,5	0,0
T3	50,0	46,0	0,75	0,75	2,5	0,0
T2	50,0	45,5	0,75	0,75	3,0	0,0
M	50,0	47,0	0,75	0,75	0,0	1,5

Твердость определялась методом вдавливания шарика по ГОСТ 4670-2015. Модуль упругости при сжатии, пластичность и число упругости определялись по ГОСТ 4670-67. Определение ударной вязкости и предела прочности при консольном изгибе проводились на приборе «Динстат-Дис» по ГОСТ 17036-71. Водопоглощение образцов ДПКт определялось по ГОСТ 19592. Прочность при растяжении и относительное удлинение при растяжении были определены по ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012).

Результаты

Средние арифметические значения показателей физико-механических свойств исследуемых в работе образцов древесно-полимерных композитов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Физико-механические свойства образцов ДПК

Показатель	Содержание трилолена, %				
	0	0,5	1,5	2,5	3
Твердость, МПа	44,0	50,9	74,6	79,4	85,8
Ударная вязкость, кДж/м ²	5,3	5,4	5,9	6,7	8,2
Предел прочности при изгибе, МПа	19,4	19,6	22,4	25,7	27,3
Водопоглощение за 24 часа, %	5,5	4,7	3,7	3,7	2,9
Водопоглощение за 7 суток, %	14,5	14,3	14,2	10,5	8,7
Модуль упругости при сжатии МПа	593	685	1190	1266	1676
Число упругости, %	45,1	50,6	58,4	62,5	66,1
Предел прочности при растяжении, МПа	8,8	9,7	10,5	9,4	7,5
Относительное удлинение при растяжении, %	1,8	1,9	2,0	1,6	0,9

Результаты графического анализа полученных экспериментальных данных представлены на рисунках 2-7.

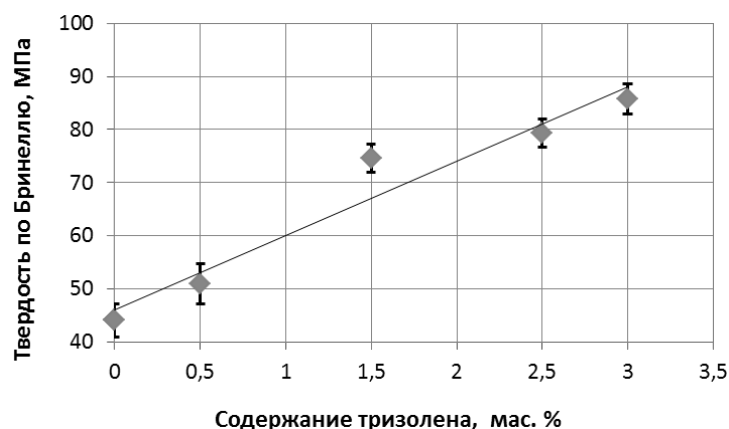


Рис. 2. График зависимости твердости по Бринеллю от содержания в композите трилолена

С ростом содержания трилолена в образцах материала значительно возрастают показатели твердости и жесткости. Зависимость показателя твердости по Бринеллю от содержания трилолена в полимерной матрице носит линейный характер и описывается уравнением $y_1 = 14,012x + 45,921$ с коэффициентом детерминации $R^2 = 0,9452$. Схожая зависимость характерна для показателя модуля упругости при сжатии, она выражается уравнением $y_2 = 339,27x + 573,25$ с коэффициентом детерминации $R^2 = 0,9412$. Трилолен является более мягким материалом по сравнению с полиэтиленом высокой плотности (твердость по Шору, шкала D для различных марок трилолена варьируется от 35 до 45). Поэтому увеличение твердости и жесткости композита происходит не за счёт внесения в полимерную матрицу более твердого и жесткого компонента, а вследствие более равномерного распределения полярной фазы наполнителя в неполярной фазе полимерной матрицы, обусловленного присутствием трилолена. Таким образом, увеличение твердости и жесткости материала является подтверждением эффективности применения трилолена в качестве компатибилизатора.

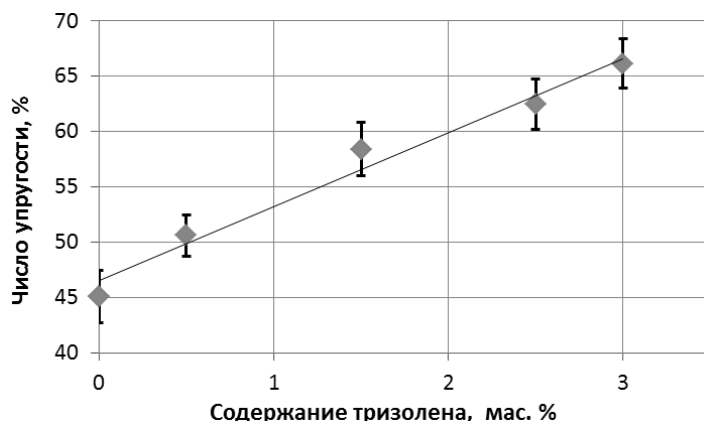


Рис. 3. График зависимости числа упругости от содержания в композите трилолена

С ростом содержания трилолена в образцах резко увеличивается упругость композита. Зависимость показателя числа упругости от содержания трилолена в полимерной матрице носит линейный характер и описывается уравнением $y_3 = 14,012x + 45,921$ с коэффициентом детерминации $R^2 = 0,9452$. Величина числа упругости характеризует способность материала к упругим (обратимым) деформациям, которая, как правило, коррелирует с однородностью распределения наполнителя в полимерной матрице, так как наличие в составе образцов ДПК неоднородностей в виде областей скопления древесноволокнистого наполнителя непокрытого полимерной фазой негативно сказывается на возможности протекания упругих деформаций. Таким образом, увеличение числа упругости так же является косвенным подтверждением эффективности трилолена в ДПК.

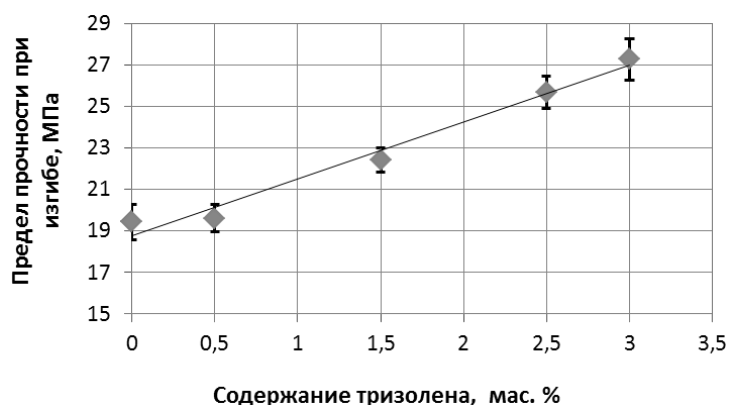


Рис. 4. График зависимости предела прочности при изгибе от содержания в композите трилолена

С ростом содержания трилолена в образцах увеличивается прочность при изгибе. Зависимость показателя предела прочности при изгибе описывается уравнением $y_4 = 2,7462x + 18,761$ с коэффициентом детерминации $R^2 = 0,9791$. Зависимость ударной вязкости от содержания в образце трилолена описывается полиномиальным уравнением второй степени $y_5 = 0,4147x^2 - 0,3513x + 5,3587$ с коэффициентом детерминации $R^2 = 0,9702$. Рост показателей предела прочности при изгибе и ударной вязкости так же свидетельствует об эффективности использования трилолена в качестве добавки в ДПК.

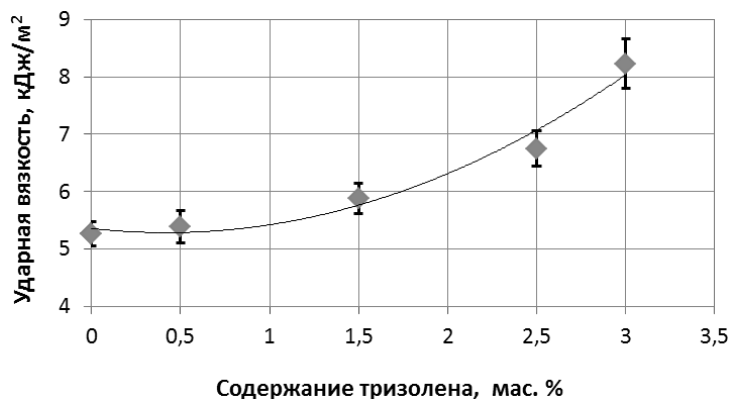


Рис. 5. График зависимости ударной вязкости от содержания в композите триизола

Зависимость показателя предела прочности и при растяжении от содержания в образцах триизола описывается полиномиальным уравнением второй степени $y_6 = -1,0606x^2 + 2,8396x + 8,6872$ с коэффициентом детерминации $R^2 = 0,9741$. Максимального значения прочность при растяжении достигает при содержании триизола в интервале от 1 до 1,5 мас. %. При дальнейшем увеличении содержания компатибилизатора наблюдается значительное снижение прочности при растяжении. Рост показателя так же обусловлен компатибилизирующим эффектом триизола, а его снижение при содержании триизола выше 1,5 мас. % объясняется невысокой прочностью при растяжении данного адгезива.

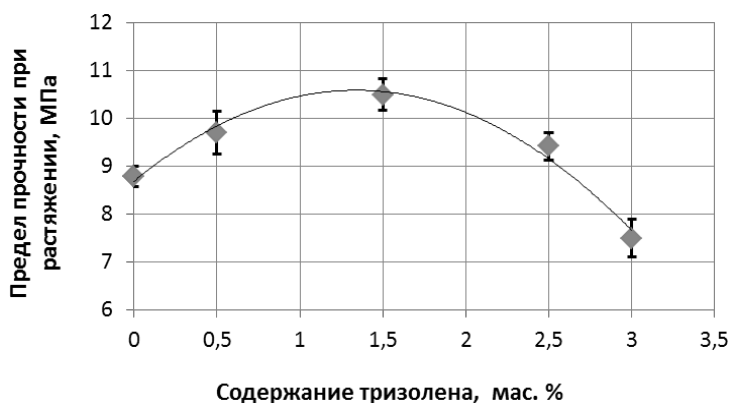


Рис. 6. График зависимости предела прочности и при растяжении за 24 часа от содержания в композите триизола

Для показателя водопоглощения 24 часа характерна обратная зависимость от содержания триизола в полимерной матрице композита. Эта зависимость выражается уравнением $y_7 = -0,7641x + 5,2328$ с коэффициентом детерминации $R^2 = 0,9174$. Подобная тенденция характерна и для показателя водопоглощения за 7 суток выдержки.

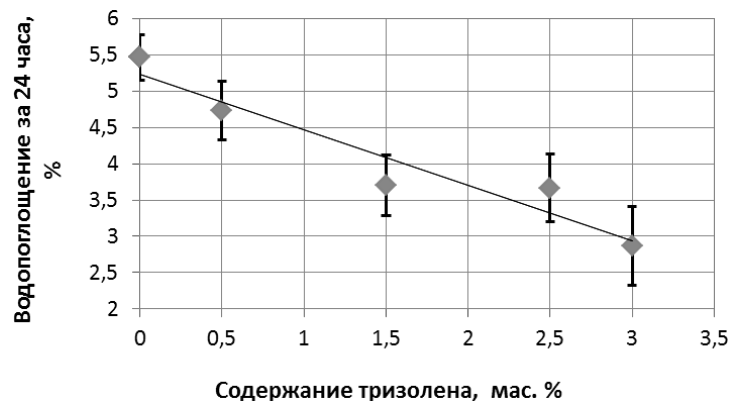


Рис. 7. График зависимости показателя водопоглощения за 24 часа от содержания в композите триизола

Снижение водопоглощения и повышение водостойкости материала обуславливается снижением количества пустот и лакун в его структуре (прежде всего на его поверхности), вызванное повышением однородности распределением древесной муки в полиэтиленовой полимерной матрице. Что в свою очередь вызвано эффективным действием компатибилизатора.

В таблице 3 представлено сравнение эффективности действия тризолен и металена в ДПКт одинакового состава при содержании компатибилизатора – 1,5 мас. %. Полученные данные свидетельствуют о том, что тризолен более эффективен по сравнению с металеном в увеличении показателей твердости, модуля упругости при сжатии (жесткости), а так же ударной вязкости (прочности) ДПКт, и уступает последнему в эффективности воздействия на показатель прочности при изгибе, являющийся ключевым для профильно-погонажных изделий из ДПКт.

Таблица 3 – Сравнение эффективности действия компатибилизаторов

<i>Свойство</i>	<i>ДПКт без компатибилизатора</i>	<i>ДПКт с 1,5 % тризолен U210</i>	<i>ДПКт с 1,5 % металена f-1018</i>
Твердость по Бринеллю, МПа	44,2	74,2	56,9
Ударная вязкость, кДж/м ²	5,2	5,9	5,4
Предел прочности при изгибе, МПа	19,2	22,1	23,7
Предел прочности при растяжении, МПа	8,9	10,4	11,2
Водопоглощение за 24 часа, %	5,4	3,8	5,4
Водопоглощение за 7 суток, %	14,9	14,2	14,6
Модуль упругости при сжатии, МПа	591	1184	927
Число упругости, %	44,9	58,2	66,8
Относительное удлинение при разрыве, %	1,8	2	1,6

Таким образом, применение тризолен в качестве компатибилизатора для древесно-полимерных композитов с полиэтиленовой полимерной матрицей позволяет значительно повысить большинство их эксплуатационных свойств. Особенно заметный эффект присутствие тризолен в полимерной матрице композита оказывает на такие свойства материала, как твердость, жесткость и стойкость к ударным нагрузкам. Тризолен 200/U по своей эффективности в качестве компатибилизатора ДПКт сопоставим с широко применяемыми в промышленности малеинизированными полиолефинами, и может составить им существенную конкуренцию. Однако выбор компатибилизатора должен производиться, исходя из экономической целесообразности, и зависеть от экономической конъюнктуры рынка полимерных добавок.

Заключение

В результате проведенных испытаний были установлены закономерности влияния содержания тризолен в полимерной матрице ДПКт на показатели ключевых физико-механических свойств материала. Установлено что увеличение содержания тризолен приводит к росту показателей твердости по Бринеллю, модуля упругости при сжатии, числа упругости, ударной вязкости, а так же предела прочности при изгибе и снижению показателей водопоглощения за 24 часа и за 7 суток выдержки в воде. Зависимости этих показателей (за исключением ударной вязкости) от содержания тризолен с высокой точностью могут быть описаны линейными уравнениями регрессии. Зависимость показателя предела прочности и при растяжении от содержания в образцах тризолен описывается полиномиальным уравнением второй степени и имеет экстремум при содержании компатибилизатора в интервале 1,0-1,5 мас. %.

Увеличение большинства показателей физико-механических свойств древесно-полимерного композита происходит вследствие более равномерного распределения полярной фазы наполнителя в неполярной фазе полимерной матрицы, обусловленного присутствием тризолен. Таким образом,

увеличение твердости и жесткости материала является подтверждением эффективности применения тризолен в качестве компатибилизатора.

Было проведено сравнение эффективности использования тризолен 200/U и металена F-1018 в качестве компатибилизаторов для ДПКт с полиэтиленовой полимерной матрицей. В результате установлено, что тризолен по своей эффективности в качестве компатибилизатора ДПКт сопоставим с металеном F-1018. Использование тризолен 200/U в качестве компатибилизатора позволяет получать более жесткие, твердые и ударопрочные древесно-полимерные композиты на полиэтиленовой матрице.

Литература

1. Клёсов, А. А. Древесно-полимерные композиты / А. А. Клёсов. – Санкт-Петербург : Научные основы и технологии, 2010. – 736 с.
2. Получение и применение изделий из древесно-полимерных композитов с термо-пластичными полимерными матрицами: Учеб. пособие / В.В. Глухих [и др.]. – Екатеринбург : Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2014. – 85 с.
3. Kim, J. K. Advances in the Processing of Wood-Plastic Composites / J. K. Kim, K. Pal. – Berlin : Springer, 2011. – 194 с.
4. Влияние содержания винилацетатных звеньев в этилен-винилацетатном сополимере на свойства древесно-полимерных композитов / А.Е. Шкуро [и др.] // Вестник Казанского технол. ун-та. – 2012. – Т. 15, № 14. – С. 150-153.
5. Влияние содержания сэвилена в полимерной матрице на свойства древесно-полимерных композитов / А. Е. Шкуро, А.Е. Шкуро [и др.] // Вестник Казанского технол. ун-та. - 2012. - Т. 15. – № 17. – С. 92-95.
6. Адгезионные композиции [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ditrisol.ru/index.php?id=PG2701201411181786>. – Дата доступа: 16.03.2021.
7. Метален F-1018. Композиция функционализированного полиэтилена [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.metaclay.ru/doc/ru/products/Functional%20polymers/metalen-f-1018.pdf>. – Дата доступа: 14.03.2021.

©Захаров П.С. – магистрант кафедры технологии ЦБП и переработки полимеров ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет» (ФГБОУ ВО «УГЛТУ»), e-mail: zazaver@mail.ru; Шкуро А.Е. – канд.техн.наук, доцент кафедры технологии ЦБП и переработки полимеров, ФГБОУ ВО «УГЛТУ», e-mail: shkuroae@m.usfeu.ru; Каменченко Е.А. – магистрант кафедры технологий ЦБП и переработки полимеров, ФГБОУ ВО «УГЛТУ», e-mail: katya.patrick@mail.ru.

UDC 678

STUDY OF TRIZOLENE AS A COMPATIBILIZER FOR WOOD-POLYMER COMPOSITES

P.S. Zakharov, A.E. Shkuro, E.A. Kamenchenko

This work aimed to study the possibility of using trizolene as a compatibilizer for wood-polymer composites (WPC) with a polyethylene polymer matrix. Trisolen is a composite material based on a copolymer of ethylene with vinyl acetate and a mineral filler. The objectives of the study included the influence of the trizolene content in the polymer matrix of the composite on its physical and mechanical properties, as well as comparing the effectiveness of trizolene action with the industrially used compatibilizers based on maleated polyolefins. As a result of the work, it was found that the use of trizolene as a compatibilizer for wood-polymer composites with a polyethylene polymer matrix can significantly increase most of their operational properties. The presence of trizolene has the greatest effect on the hardness, stiffness, and toughness of the material. Trizolen in its effectiveness as a compatibilizer for WPC is comparable with maleated polyolefins widely used in industry and can compete with them.

Key words: WPC, wood-polymer composite, compatibilizer, trizolene, metalene, physical and mechanical properties.

References

1. Klyosov, A. A. Wood-polymer composites / A. A. Klyosov. - St. Petersburg: Scientific bases and technologies, 2010. - 736 p.
2. Obtaining and using products from wood-polymer composites with thermo-plastic polymer matrices: Textbook. allowance / V.V. Deaf [and others]. - Yekaterinburg: Ural. state forestry engineering. un-t, 2014. - 85 p.
3. Kim, J. K. Advances in the Processing of Wood-Plastic Composites / J. K. Kim, K. Pal. - Berlin: Springer, 2011. - 194 p.
4. Influence of the content of vinyl acetate units in the ethylene-vinyl acetate copolymer on the properties of wood-polymer composites / A.E. Shkuro [and others] // Bulletin of Kazan Tech. university. - 2012. - T. 15, No. 14. - S. 150-153.
5. Influence of the content of sevilen in the polymer matrix on the properties of wood-polymer composites / AE Shkuro, A.E. Shkuro [and others] // Bulletin of Kazan Techn. university. - 2012. - T. 15. - No. 17. - S. 92-95.
6. Adhesive compositions [Electronic resource]. - Access mode: <http://www.ditrisol.ru/index.php?id=PG2701201411181786>. - Date of access: 03/16/2021.
7. Metalene F-1018. Composition of functionalized polyethylene [Electronic resource]. - Access mode: <https://www.metaclay.ru/doc/ru/products/Functional%20polymers/metalen-f-1018.pdf>. - Date of access: 03/14/2021.

© **Zakharov P.S.** – Master's student of the Department of PPI Technology and Polymer Processing, Ural State Forestry University, Ural State Forestry University (USFU), e-mail: zazaver@mail.ru; **Shkuro A.E.** – PhD in Technical Sciences, Associate Professor of the Department of PPI Technology and Polymer Processing, USFU, e-mail: shkuroae@m.usfeu.ru; **Kamenchenko E.A.** – Master's student of the Department of Pulp and Paper Technologies and Polymer Processing, USFU, e-mail: katya.patrick@mail.ru.

УДК 665.939.56

УМЕНЬШЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ СВОБОДНОГО ФОРМАЛЬДЕГИДА В ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛАХ С ЗАМЕЩЕНИЕМ ФЕНОЛА ЖИДКИМИ ПРОДУКТАМИ ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ

А.Р. Валеева, А.И. Валиуллина, Г.М. Бикбулатова, В.Н. Башкиров

В статье приведены данные экспериментов, направленные на снижение показателя свободного формальдегида в фенолоформальдегидной смоле где 40% синтетического фенола было замещено древесной пиролизной жидкостью. Жидкость была получена путем быстрого абляционного пиролиза из древесных отходов и подвергалась многостадийной обработке. В статье представлена схема и описание фракционирования. В работе описаны два метода уменьшения доли свободного формальдегида: первый - путем добавления в смолу карбамида; второй – путем уменьшения количества формалина в рецепте. В ходе исследования анализировалось влияние данных методов на показатель свободного формальдегида и прочность клеевого соединения. Полученные данные сравнивались с данными для смолы с замещением 40% по установленному ранее стандартному рецепту и на соответствие стандарту ГОСТ. Для исследования влияния карбамида получены смолы с содержанием его в смоле 1% и 5%; для установления влияния количества формалина в рецепте были синтезированы смолы с уменьшением его на 5%, 7% и 10% от стандартного рецепта. Согласно полученным данным карбамид уменьшает массовую долю формальдегида в смоле, однако уменьшение количества формалина в рецепте имеет более выраженный эффект, согласно которому массовая доля свободного формальдегида в смоле уменьшилась на 96%.

Ключевые слова: свободный формальдегид, пиролизная жидкость, биофенол, лесохимический фенол, замещение фенола, фенолоформальдегидная смола.

Введение

Фенолоформальдегидная смола (ФФС) – это термореактивный полимер, который образуется в результате конденсации фенола и формальдегида. При производстве данной смолы стоимость фенола имеет наибольшее влияние на стоимость готовой продукции, так как, фенол является продуктом переработки нефти и имеет высокую стоимость [1]. Так же синтетический фенол является наиболее токсичным сырьем при производстве резольных смол, однако на сегодняшний день полноценной альтернативы данным смолам нет [2 – 3]. Резольные смолы имеют высокие эксплуатационные свойства, они термо- и водостойкие, что позволяет их использовать при производстве фанеры для наружного применения [4]. Исходя из данных аспектов поиск замещения промышленного фенола альтернативным, более экологически-чистым и дешевым сырьем является актуальным вопросом.

При фанерном производстве образуются древесные отходы, которые могут составлять до 50% от всего объема сырья. В числе отходов фанерного производства есть такие отходы как, обрезки от форматной обработки фанеры, которые могут составлять до 11% от всего объема производства фанеры. Данный вид отходов требует особенного подхода к вопросам утилизации из-за содержания в их составе токсичных формальдегидных смол [5]. Таким методом переработки может служить быстрый абляционный пиролиз [6 – 7]. Продуктами данного вида переработки является жидкость и уголь. Пиролизная жидкость может быть использована в качестве заменителя промышленного фенола при производстве фенолоформальдегидных смол, в виду того что в процессе термического разложения лигнина и целлюлозы образуются фенольные соединения [8 – 9]. Так же пиролизная жидкость может быть сырьем для получения химических продуктов для использования их при производстве битумных вяжущих, пенополиуретанов и топлива [10 – 13].

Предыдущие исследования показали, что древесные отходы могут являться источником сырья для синтеза смол на биологической основе. Самым известным примером может служить компания Stora Enso, которая предлагает использовать крафт-лигнин, полученный обработкой отходов целлюлозно-бумажного производства (ЦБП) для замещения фенола в ФФС [14]. Были опубликованы результаты успешного синтеза, где 25% и 35% фенола в ФФС замещалось пиролизной жидкостью для производства клея для ориентированно-стружечных плит (OSB). [15]. Также в исследовании представленном в статье [16] авторы использовали в качестве заменителя сжиженный гидролизный лигнин, было замещено 50% фенола и согласно полученным данным экспериментальные смолы содержали более высокую долю свободного формальдегида. При использовании пиролизной жидкости, полученной из древесных отходов, выбросы формальдегида из панелей были увеличены примерно в 4 раза по сравнению с образцами без замещения фенола [17]. Проблема увеличения доли свободного формальдегида может стать существенным препятствием для использования резольных смол с замещением фенола жидкими продуктами пиролиза растительной биомассы. Более ранние работы были направлены на получение экспериментальных смол с высокими прочностными характеристиками, но не было уделено достаточного внимания вопросам к содержанию вредных веществ в смоле. Чтобы снизить выбросы формальдегида, необходимо улучшить качество пиролизной жидкости с точки зрения концентрации реакционноспособных фенольных соединений, внимательно следить за стехиометрией во время приготовления смолы.

Рассмотренная в статье технология обработки пиролизной жидкости направлена на удаление компонентов, негативно влияющие на свойства фенолоформальдегидной смолы и концентрации фенольных соединений [18]. Фракционирование направлено на удаление кислот, сахаров и нейтральных ароматических соединений. Все эти группы веществ так же оказывают негативное влияние на водостойкость смолы и как следствие на ее прочностные качества [18 - 19]. В ходе ранее выполненных работ, была выбрана оптимальная степень замещения фенола, равная 40%. При данном замещении сохраняется соответствие смолы показателям предела прочности при скалывании по клеевому слою стандартам ГОСТа, также экспериментальная смола имеет стабильные свойства при хранении [19 - 21]. В работе представлено исследование, направленное на уменьшение доли свободного формальдегида в экспериментальной смоле путем добавления карбамида при синтезе и уменьшения формалина в рецепте. Доказано, что происходит реакция присоединения формальдегида к карбамиду с образованием гидрооскиметильных производных карбамида, за счет чего свободный формальдегид в смоле связывается [22].

Материалы и методы

Сырьем, для получения пиролизной жидкости (ПЖ) являлись древесные отходы в виде щепы (рис.1). Средняя влажность щепы составила 35,25%, перед процессом пиролиза сырье было предварительно высушено до влажности 12-15%.



Рис.1. Сырье для пиролиза

Для проведения процесса термического разложения была использована установка быстрого абляционного пиролиза FPP1. Схема процесса показана на рисунке 2 (23).

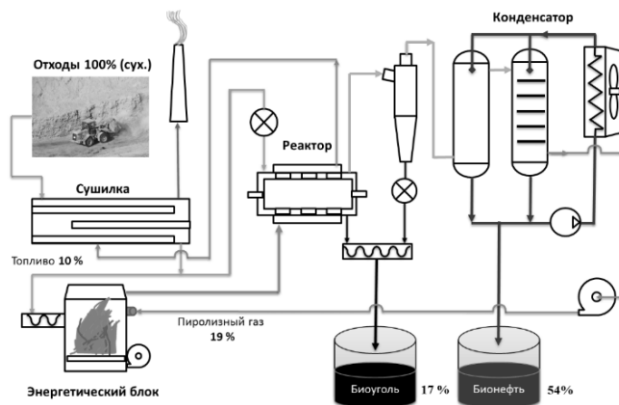


Рис. 2. Схема процесса быстрого абляционного пиролиза на установке FPP1 (23)

При отстаивании жидкость разделяется на две фракции: водную и органическую. Водная часть составляет около 85 % от массы всей пиролизной жидкости, органическая часть составляет 15 %.

Для увеличения концентрации фенольных соединений и удаления нежелательных компонентов, негативно влияющих на свойства смолы ФФС, пиролизная жидкость подвергалась фракционированию. Схема фракционирования представлена на рисунке 3

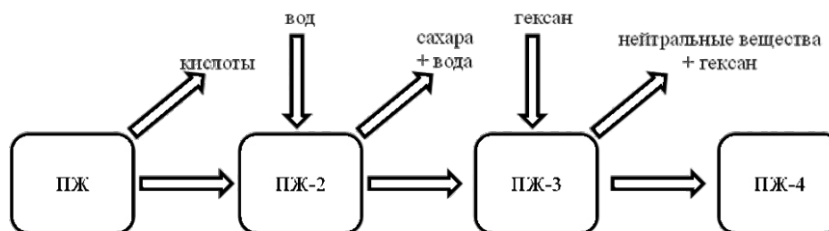


Рис. 3. Схема процесса обработки пиролизной жидкости

Первым этапом фракционирования является вакуумная разгонка суммарной пиролизной жидкости. Для проведения данного процесса использовался ротационный испаритель марки ИКА модель RV 8, с подведенным вакуумным струйным насосом. Условия процесса: температура 80 °С, давление 0,02-0,03 МПа. На втором этапе проводилась водная экстракция остатка вакуумной разгонки (ПЖ-2). Для этого фракция смешивалась с горячей водой в соотношении 1:1, при непрерывном перемешивании в течение 20 мин. После перемешивания смесь отстаивалась в течение 4 часов и отбиралась нижняя органическая фракция (ПЖ-3). Третий этап заключался в экстракции органическим растворителем рафината (ПЖ-3)

для удаления ароматических соединений. В качестве растворителя использовался н-гексан, который в соотношении 1:1 смешивался с ПЖ-3, перемешивался в течение 1 часа при и 40 °С. В результате данной обработки получалась рабочая фракция ПЖ-4, которая использовалась для синтеза экспериментальной фенолоформальдегидной смолы.

Синтез смолы проходил в лабораторных условиях, схема установки и процесс синтеза были идентичны синтезам, описанным ранее. Для данного исследования использовалась смола с замещением 40 % фенола обработанной пиролизной жидкостью (фракция ПЖ-4) в виду полученных ранее положительных результатов [18 – 19], [21] [24]. Рецепт данной смолы принят как стандартный, и представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Рецепт смолы с замещением 40% фенола

<i>Компоненты</i>	<i>Содержание</i>
ПЖ - 4	10,12 %
Фенол	14,87 %
Формалин	51,11 %
Едкий натр	18,18 %
Вода	5,54 %
Итого:	100 %

В представленной работе было проведено исследование определения влияния карбамида и уменьшения доли формалина в рецепте на долю свободного формальдегида и прочность смолы с замещением синтетического фенола фракцией ПЖ-4. Для исследования, в лабораторных условиях были синтезированы экспериментальные смолы, список полученных смол представлен в таблице 2.

Таблица 2 – Смолы, полученные в лабораторных условиях для исследования

<i>Для определения влияния карбамида</i>	<i>Для определения влияния уменьшения доли формалина в рецепте</i>
Смола ФФС с замещением 40% без карбамида	Смола ФФС с замещением 40%, стандартный рецепт (100% формалина)
Смола ФФС с замещением 40% +1% карбамида	Смола ФФС с замещением 40%, формалин меньше на 5% от стандартного рецепта (95% формалина)
Смола ФФС с замещением 40% +5% карбамида	Смола ФФС с замещением 40%, формалин меньше на 7% от стандартного рецепта (93% формалина)
	Смола ФФС с замещением 40%, формалин меньше на 10% от стандартного рецепта (90% формалина)

Карбамид добавлялся за 15 минут до окончания синтеза (во время второй выдержки), рассчитывался по массе от полученной смолы [18]. После синтеза, полученные смолы анализировались на выявления доли свободного формальдегида согласно ГОСТ 16704, метод 1.

Для определения прочности на сдвиг по клеевому слою по ГОСТ 9624-2009 склеивалась трехслойная фанера, из которой выпиливались образцы форма и размеры, которых соответствовали ГОСТ 9624-2009. Параметры склеивания: температура 125 °С, давление 1,96-2,45 МПа (20-25 кгс/см²). Образцы подвергались разрыву на испытательной машине LDS.5.L.01.

Результаты

В лабораторных условиях была получена смола с 40 % замещением синтетического фенола жидкими продуктами пиролиза древесной щепы (ФФС с ПЖ-4) по стандартному рецепту. Данный рецепт основан на промышленной методике получения фенолоформальдегидной смолы марки СФЖ – 3014. Ранее были описаны данные в которых указано соответствие данной экспериментальной смолы требованиям ГОСТ по показателю прочности клеевого соединения, однако в ходе дальнейших исследований было выявлено несоответствие смолы требованиям по доли свободного формальдегида. В связи с этим были проведены лабораторные исследования для решения данной проблемы.

Для изучения влияния карбамида на долю свободного формальдегида были синтезированы экспериментальные смолы, в которых добавлялся карбамид 1 % и 5 % по массе (табл. 2). Соотношения

остальных компонентов оставались неизменными. Данные смолы подвергались анализу на определение массовой доли свободного формальдегида и предела прочности при скалывании по клеевому слою фанеры после кипячения в воде в течение 1 ч. Данные представлены на графиках рисунка 4.

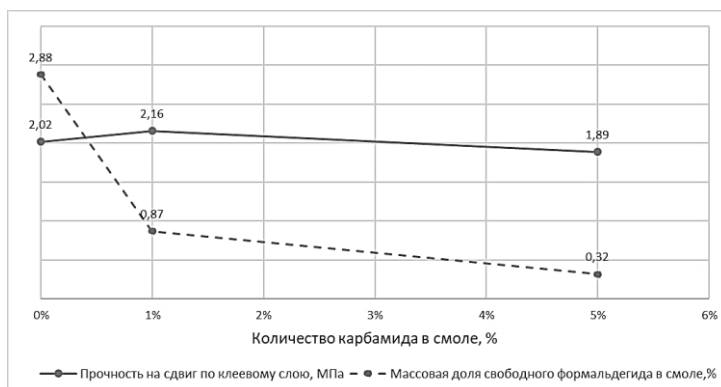


Рис. 4. График влияния карбамида на прочность клеевого соединения и массовую долю свободного формальдегида

Из графика видно, что в смоле с замещением фенола без добавления карбамида (0%) значение свободного формальдегида равно 2,88 %. Данное значение для смолы марки СФЖ-3014 является критически высоким, оно превышает требования ГОСТа в 28 раз. Значение прочности, которое равно 2,02 МПа соответствует предъявляемым требованиям равным 1,47 МПа. При добавлении 1% карбамида значение массовой доли свободного формальдегида существенно снижается до значения 0,87% а прочность смолы незначительно увеличивается, согласно ранее полученным данным увеличение прочности находится в рамках погрешности и не связано с присутствием карбамида. При добавлении 5% карбамида свободный формальдегид в смоле уменьшается до значения 0,32%, значение прочности 1,89 МПа для смолы так же имеет тенденцию к уменьшению, что может говорить о потенциальном негативном влиянии карбамида на прочность смолы. Не смотря на то, что значения свободного формальдегида в смолах с добавлением карбамида, значительно снизились, они не соответствуют предъявляемым к смоле марки СФЖ-3014 требованиям согласно ГОСТ 16704-71, в котором значение массовой доли свободного формальдегида в смоле не должно превышать показателя 0,1 %.

Данные экспериментов изучения влияния количества формалина в рецепте на прочность и свободный формальдегид представлены на рисунке 5 в виде графика зависимостей. Для оценки влияния, показатели смол с уменьшением формалина сравнивались со смолой, полученной по стандартному рецепту. В ходе экспериментов уменьшалось количество формалина в рецепте на 5%, 7% и 10%. Соотношения остальных компонентов и условия синтеза оставались идентичными.

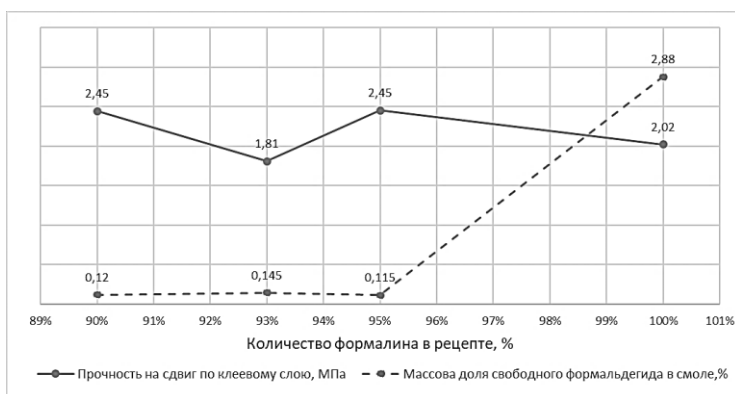


Рис. 5. Влияние содержания формалина в рецепте на прочность клеевого соединения и массовую долю свободного формальдегида

На рисунке 5 обозначен график зависимости свободного формальдегида от количества формалина в рецепте. При уменьшении формалина на 5 % от значения стандартного рецепта (на графике значение 95%), заметно резкое уменьшение массовой доли свободного формальдегида до значения 0,115%, что в 25 раз меньше данного значения в смоле синтезированной по стандартному рецепту (100%). При дальнейшем уменьшении количества формалина в рецепте на 7% и 10% заметного уменьшения

показателя свободного формальдегида не происходит. Стоит отметить, что полученные данные очень близки к предъявляемым к смоле требованиям по доли свободного формальдегида в смоле. При анализе показателей прочности заметных колебаний не происходит, значения прочности на сдвиг по клеевому слою после кипячения, находятся в диапазоне от 1,81 до 2,45 МПа. Показания прочности соответствуют требованиям ГОСТ 16704-71.

Заключение

Анализ полученных в ходе исследований данных показал, что добавление карбамида при синтезе оказывает существенное влияние на массовую долю свободного формальдегида в смоле. Отмечена прямая зависимость свободного формальдегида от содержания карбамида, при котором с увеличением карбамида уменьшается доля свободного формальдегида. Однако добавления 1% и 5% карбамида не помогло добиться результатов соответствия показателя требованиям. При оценке влияния карбамида на прочность смолы отмечено, что его добавление не имеет существенного влияния на данный показатель. Стоит отметить, что использование карбамида для уменьшения доли свободного формальдегида в смоле ФФС может быть применено, однако для получения результат соответствующих требованиям ГОСТ нужно увеличивать содержание карбамида в смоле.

Уменьшение количества формалина так же имеет существенное влияние на долю свободного формальдегида в смоле, уже при уменьшение на 5% отмечено резкое снижение данного показателя со значения 2,88% до 0,115% что очень близко к требуемым значениям. Дальнейшее уменьшение формалина на 7% и 10% не показало существенной разницы по исследуемому показателю. Предполагается, что резкое падение доли свободного формальдегида связано с реакционной способностью фенолзамещающей фракции (ПЖ-4), которая ниже, чем у синтетического фенола, в связи, с чем при стандартном количестве формалина происходит дефицит фенола для связывания формальдегида и его несвязанная доля в смоле растет. Уменьшение формалина в диапазоне от 5 до 10% не имела существенного влияния на прочность смол, значения которых оставались в рамках соответствия требованиям для смолы СФЖ-3014.

Таким образом, наиболее эффективным методом снижения массовой доли свободного формальдегида в фенолформальдегидной смоле с замещением 40% синтетического фенола жидкими продуктами пиролиза древесных отходов является уменьшение количества формалина в рецепте. Правильный выбор мольного соотношения фенола и формалина для смолы с ПЖ-4 может решить проблему без использования дополнительных реактивов в виде карбамида. Для смолы с использованием пиролизной жидкости оптимальным считается количество формалина уменьшенное на 5% от количества его в стандартном рецепте (таб. 1). Однако с исследовательской точки зрения, интересным становится изучение вопроса снижения доли свободного формальдегида комбинируя оба метода.

Литература

1. Волкова А.В. Рынок базовых продуктов нефтехимии: олефины и ароматические углеводороды - 2019 / Национальный исследовательский университет, 2019. – 70 с.
2. Лазарев Н.В. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Т. I. Органические вещества / под ред. Н.В. Лазарева, Э.Н. Левиной. – Л. –М.: Химия, 1976. – 592 с.
3. Уланова Т.С. Исследование содержания химических веществ в воздухе учебных помещений с оценкой уровня накопления ксенобиотиков в крови учащихся / Т.С. Уланова, Т.В. Нурисламова, Т.Д. Карнажицкая [и др.] / Здоровье населения и среда обитания. 2019. – № 12. – 15–19 с.
4. Волков А.В. Справочник фанерщика / А.В. Волков. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. – 486 с.
5. Митрофанов В. Е., Микрюкова Е. В. Пути переработки отходов от форматной обрезки фанеры / Молодые исследователи агропромышленного и лесного комплексов – регионам. Т. 3, ч. 1. Биологические науки: Сборник науч. труд. меж. конф. – Вологда–Молочное. 2020. – 230 с.
6. Грачев А. Н. Исследование быстрого пиролиза биомассы растительного происхождения / Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2008. – Т. 51. – №. 12. – 110-113 с.

7. Макаров А. А. Термическое разложение древесины в режиме быстрого абляционного пиролиза // Автореферат дисс. канд. техн. наук, Казанский государственный технологический университет, Казань. – 2011.
8. Бикбулатова Г. М. и др. Исследование свойств жидких продуктов быстрого абляционного пиролиза древесины березы // Н 766 Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья. 2017. – 83 с.
9. Ситдыкова К.Н. Быстрый абляционный пиролиз / К. Н. Ситдыкова, Р. М. Хазиахмедова, А. Н. Грачев [и др.] // Актуальные проблемы науки о полимерах -2018: сбор. труд. Всеросс. науч. конф. Казань. 2018 г. – 25 с.
10. Яковлева А.Е. Получение пенополиуретана из различных видов пиролизной жидкости и исследование его прочности и химической структуры/ Яковлева А.Е., Сабирзянова А.И., Забелкин С.А., Грачев А.Н., Башкиров В.Н., Тим Шульцке / Деревообрабатывающая промышленность. – 4/2018. – 39-47 с.
11. 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. – Vol. 9, №2. – 181-184 pp.
12. Zabelkin S.A., Bikbulatova G.M., Grachev A.N, Bashkirov. V., Burenkov S., Makarov A., Modification of Bitumen Binder by the Liquid Products of Wood Fast Pyrolysis / Road materials and pavement design. 2018. – 1-19 pp.
13. Andrey Grachev, Sergey Zabelkin, Sergey Burenkov, Alexandr Makarov, Guzeliia Bikbulatova, Sergey Pushkin, Ivan Zemskov, Pyrolysis of Fresh and Deposited Sewage Sludge and Investigation of the Products / Waste and Biomass Valorization. 2019. – Vol.4, – 967-973 pp.
14. Coons Rebecca, Stora Enso: Charting a Renewable Future / Industrial Biotechnology. 2017 – Vol.13, №3 128–130 pp.
15. Chan, F.; Riedl, B.; Wang, X. M.; Lu, X.; Amen-Chen, C.; Roy, C. Performance of pyrolysis oil-based wood adhesives in OSB / Forest products journal. 2002. – Vol. 52. – №. 4. – 31 p.
16. Paysepar, H., Hu, Y., Feng, S., Yuan, Z., Shui, H., & Xu, C. C. Bio-phenol formaldehyde (BPF) resoles prepared using phenolic extracts from the biocrude oils derived from hydrothermal liquefaction of hydrolysis lignin / Reactive and Functional Polymers. 2020. – Vol. 146. – 104442 p.
17. Jia, L., Chu, J., Li, J., Ren, J., Huang, P., & Li, D. Formaldehyde and VOC emissions from plywood panels bonded with bio-oil phenolic resins / Environmental Pollution. 2020. – Vol. 264. – 114819 p.
18. Zabelkin S., Valeeva A., Sabirzyanova A., Grachev A., Bashkirov V. Neutrals influence on the water resistance coefficient of phenol-formaldehyde resin modified by wood pyrolysis liquid products. / Biomass Conversion and Biorefinery. 2020. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01025-0>
19. Валеева А.Р., Сабирзянова А.И., Бикбулатова Г.М., Забелкин С.А. Прочность фенолоформальдегидной смолы модифицированной жидкими продуктами пиролиза древесины в зависимости от использования различных ее фракций. / Химия и химическая технология в XXI веке: мат. межд. науч. конф. 2021. – Т. 2. – 240 с.
20. 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. – 19-23 с.
21. 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. Деревообрабатывающая промышленность, 2020. – № 1. – 88 – 95 с.
22. Вьюнков С. Н. Влияние карбамида на отверждение карбамидоформальдегидных смол // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. – 2019. – №. 226. – С. 155-161.
23. Технология - Текст : электронный : [сайт]. - 2021. -URL: <https://energolesprom.ru> (дата обращения: 22.06.2021)
24. 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, i. 2, – 131-134 pp.

almi.sabirzyanova@yandex.ru; **Бикбулатова Г.М.** – канд. техн. наук, доцент кафедры химической технологии древесины, ФГБОУ ВО КНИТУ, e-mail: gm.bikbulatova@yandex.ru; **Башкиров В.Н.** – д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой химической технологии древесины, ФГБОУ ВО КНИТУ, e-mail: vlad_bashkirov@mail.ru.

UDC 665.939.56

REDUCTION OF THE MASS FRACTION OF FREE FORMALDEHYDE IN PHENOL-FORMALDEHYDE RESINS WITH THE REPLACEMENT OF PHENOL BY LIQUID PRODUCTS OF WOOD PYROLYSIS

A.R. Valeeva, A.I. Valiullina, G.M. Bikbulatova, V.N. Bashkirov

The article presents experimental data aimed at reducing the free formaldehyde index in phenol-formaldehyde resin, where 40% of synthetic phenol was replaced by wood pyrolysis liquid. The liquid was obtained by rapid ablative pyrolysis from wood waste and was subjected to multi-stage treatment. The article presents a scheme and description of fractionation. The paper describes two methods for reducing the proportion of free formaldehyde: the first - by adding urea to the resin; the second - by reducing the amount of formalin in the recipe. In the course of the study, the influence of these methods on the free formaldehyde index and the strength of the adhesive joint was analyzed. The obtained data were compared with the data for resin with a 40% substitution according to the previously established standard recipe and the question of compliance with the GOST standard. To study the effect of urea, resins with a content of 1% and 5% were obtained, to determine the effect of the amount of formalin in the recipe, resins were synthesized with a decrease of it by 5%, 7% and 10% from the standard recipe. According to the data obtained, urea reduces the mass fraction of formaldehyde in the resin, but a decrease in the amount of formalin in the recipe has a more pronounced effect, according to which the mass fraction of free formaldehyde in the resin decreased by 96%.

Keywords: free formaldehyde, pyrolysis liquid, biophenol, forest chemical phenol, phenol substitution, phenol-formaldehyde resin.

References

1. Volkova A.V. Ry`nok bazovy`kh produktov neftekhimii: olefiny` i aromatische uglevodorody`-2019 / Nacziional`ny`j issledovatel`skij universitet, 2019. – 70 s.
2. Lazarev N.V. Vredny`e veshhestva v promy`shlennosti. Spravochnik dlya khimikov, inzhenerov i vrachej. T. I. Organicheskie veshhestva / pod red. N.V. Lazareva, E`.N. Levinoj. – L. –M.: Khimiya, 1976. – 592 s.
3. Ulanova T.S. Issledovanie sodержaniya khimicheskikh veshhestv v vozdukh e uchebny`kh pomeshhenij s ocenkoj urovnya nakopleniya ksenobiotikov v krovi uchashhikhsya / T.S. Ulanova, T.V. Nurislamova, T.D. Karnazhiczskaya [i dr.] / Zdorov`e naseleniya i sreda obitaniya. 2019. – # 12. – 15–19 s.
4. Volkov A.V. Spravochnik fanershhika / A.V. Volkov. – SPb.: Izd-vo Politekh. un-ta, 2010. – 486 s.
5. Mitrofanov V. E., Mikryukova E. V. Puti pererabotki otkhodov ot formatnoj obrezki fanery` / Molody`e issledovateli agropromy`shlennogo i lesnogo kompleksov – regionam. T. 3, ch. 1. Biologicheskie nauki: Sbornik nauch. trud. mezh. konf. – Vologda–Molochnoe. 2020. – 230 s.
6. Grachev A. N. Issledovanie by`strogo piroliza biomassy` rastitel`nogo proiskhozhdeniya / Izvestiya vy`sshikh uchebny`kh zavedenij. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya. 2008. – T. 51. – #. 12. – 110-113 s.
7. Makarov A. A. Termicheskoe razlozhenie drevesiny` v rezhime by`strogo ablyacionnogo piroliza // Avtoreferat diss. kand. tekhn. nauk, Kazanskij gosudarstvenny`j tekhnologicheskij universitet, Kazan`. – 2011.
8. Bikbulatova G. M. i dr. Issledovanie svojstv zhidkikh produktov by`strogo ablyacionnogo piroliza drevesiny` berezy` // N 766 Novy`e dostizheniya v khimii i khimicheskoy tekhnologii rastitel`nogo sy`r`ya. 2017. – 83 s.
9. Sitdikova K.N. By`stry`j ablyacionny`j piroliz / K. N. Sitdy`kova, R. M. Khaziakhmedova, A. N. Grachev [i dr.] // Aktual`ny`e problemy` nauki o polimerakh-2018: sbor. trud. Vseross. nauch. konf. Kazan`. 2018 g. – 25 s.

10. Yakovleva A.E. Poluchenie penopoliuretana iz razlichny`kh vidov piroliznoj zhidkosti i issledovanie ego prochnosti i khimicheskoy struktury` / Yakovleva A.E., Sabirzyanova A.I., Zabelkin S.A., Grachev A.N., Bashkirov V.N., Tim Shul`czke / Derevoobrabaty`vayushhaya promy`shlennost`. – 4/2018. – 39-47 s.
11. 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. – Vol. 9, №2. – 181-184 pp.
12. Zabelkin S.A., Bikbulatova G.M., Grachev A.N., Bashkirov V., Burenkov S., Makarov A., Modification of Bitumen Binder by the Liquid Products of Wood Fast Pyrolysis / Road materials and pavement design. 2018. – 1-19 pp.
13. Andrey Grachev, Sergey Zabelkin, Sergey Burenkov, Alexandr Makarov, Guzeliia Bikbulatova, Sergey Pushkin, Ivan Zemskov, Pyrolysis of Fresh and Deposited Sewage Sludge and Investigation of the Products / Waste and Biomass Valorization. 2019. – Vol.4, – 967-973 pp.
14. Coons Rebecca, Stora Enso: Charting a Renewable Future / Industrial Biotechnology. 2017 – Vol.13, №3 128–130 pp.
15. Chan, F.; Riedl, B.; Wang, X. M.; Lu, X.; Amen-Chen, C.; Roy, C. Performance of pyrolysis oil-based wood adhesives in OSB / Forest products journal. 2002. – Vol. 52. – №. 4. – 31 p.
16. Paysepar, H., Hu, Y., Feng, S., Yuan, Z., Shui, H., & Xu, C. C. Bio-phenol formaldehyde (BPF) resoles prepared using phenolic extracts from the biocrude oils derived from hydrothermal liquefaction of hydrolysis lignin / Reactive and Functional Polymers. 2020. – Vol. 146. – 104442 p.
17. Jia, L., Chu, J., Li, J., Ren, J., Huang, P., & Li, D. Formaldehyde and VOC emissions from plywood panels bonded with bio-oil phenolic resins / Environmental Pollution. 2020. – Vol. 264. – 114819 p.
18. Zabelkin S., Valeeva A., Sabirzyanova A., Grachev A., Bashkirov V. Neutrals influence on the water resistance coefficient of phenol-formaldehyde resin modified by wood pyrolysis liquid products. / Biomass Conversion and Biorefinery. 2020. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01025-0>
19. Valeeva A.R., Sabirzyanova A.I., Bikbulatova G.M., Zabelkin S.A. Prochnost` fenoloformal`degidnoj smoly` modifizirovannoy zhidkimi produktami piroliza drevesiny` v zavisimosti ot ispol`zovaniya razlichny`kh ee fraktsij. / Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya v XXI veke: mat. mezhd. nauch. konf. 2021. – T. 2. – 240 s.
20. Zabelkin S.A., Grachev A.N., Bikbulatova G.M., Yakovleva A.E., Makarov A.A. Bashkirov V.N., Rezol`naya fenolformal`degidnaya smola s dobavleniem nejtralizovanny`kh zhidkikh produktov by`strogo piroliza drevesiny` beryozy` / Klei. Germetiki. Tekhnologii. 2017. – v.10. – 19-23 s.
21. Valeeva A.R., Grachev A.N., Zabelkin S.A., Bashkirov V.N., Sabirzyanova A.I. Opreделение vliyaniya stepeni zameshheniya fenola zhidkimi produktami piroliza drevesiny` na prochnost` fenoloformal`degidnoj smoly`. Derevoobrabaty`vayushhaya promy`shlennost`, 2020. – # 1. – 88 – 95 s.
22. V'yunkov S. N. Vliyanie karbamida na otverzhdenie karbamidofomal`degidny`kh smol // Izvestiya Sankt-Peterburgskoy lesotekhnicheskoy akademii. – 2019. – #. 226. – S. 155-161.
23. Tekhnologiya - Tekst : e`lektronny`j : [sajt]. – 2021. -URL: <https://energolesprom.ru> (data obrashheniya: 22.06.2021)
24. 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, i. 2, – 131-134 pp.

©Valeeva A.R. – assistant of the Department of Chemical Technology of Wood, Kazan National Research Technological University (KNRTU), e-mail: samirhanova@rambler.ru; Valiullina A.I. – assistant of the Department of Chemical Technology of Wood, KNRTU, e-mail: almi.sabirzyanova@yandex.ru; Bikbulatova G.M. – PhD in Engineering sciences, Associate Professor of the Department of Chemical Technology of Wood, KNRTU, e-mail: gm.bikbulatova@yandex.ru; Bashkirov V.N. – Grand PhD in Engineering sciences, Professor of the Department of Chemical Technology of Wood KNRTU, e-mail: vlad_bashkirov@mail.ru.

УДК 676.26

ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ МЕШОЧНОЙ БУМАГИ ПРИ ОБРАБОТКЕ ЕЁ ПОВЕРХНОСТИ

А.И. Шамсутдинова, М.Ф. Галиханов

Исследованы механические свойства мешочной бумаги до и после обработки ее поверхности полилактидом или кукурузным крахмалом. Показано, что модификация мешочной бумаги ведет к ее упрочнению, т.е. к увеличению физико-механических характеристик.

Ключевые слова: мешочная бумага, поверхностная обработка, полилактид, крахмал.

Введение

Современный рынок упаковочных материалов невозможно представить без целлюлозно-бумажных материалов. Среди них одно из мест занимает мешочная бумага, которая является прочным видом бумаги, используемым для изготовления бумажных мешков. Бумажные мешки должны выдерживать высокий вес упаковываемого продукта или материала, частые динамические нагрузки. При этом иметь хорошую воздухопроницаемость, чтобы предотвратить задержку воздуха в мешке, разрыв мешков и проблемы при укладке мешков при транспортировке.

В процессе эксплуатации изделия из мешочной бумаги подвергаются воздействию разнообразных нагрузок. Наибольшую опасность представляют собой динамические удары в процессе погрузочно-разгрузочных работ. Кроме того, ни один из стандартных статических методов исследования не позволяет прогнозировать поведение бумаги при различных проколах, ударах, оказываемых вибрационных нагрузках и т.д. [1-2].

Обработка поверхности является универсальным предпочтительным технологическим процессом управления свойствами бумаги. При этом можно управлять такими свойствами, как, гидрофобность, пористость, механические свойства и другие [3-6].

Поэтому целью данной работы является исследование механических показателей мешочной бумаги и их изменение при ее модификации.

Методы и материалы

Объектами исследования были выбраны мешочная бумага (МБ) марки М-70А (ГОСТ 2228–81) плотностью 70 г/м², толщиной 113 мкм, кукурузный крахмал (ГОСТ 32159-2013), плотностью 1,61 г/см³ и полилактид (ПЛА, производитель Sigma Aldrich), плотностью 1,23 г/см³.

Для нанесения покрытия на поверхность использовали 3%-й раствор ПЛА в хлорформе. Толщина нанесенного покрытия составляет 1,5...2,0 мкм. Крахмальный клейстер готовили на водяной бане при температуре 95°C и постоянном перемешивании до образования однородной массы в следующем соотношении, г: крахмал: вода : глицерин = 4,75 : 10,00 : 0,16. Нанесение покрытия на поверхность бумаги осуществляли с помощью валика. Толщина крахмального покрытия 5,5...6,5 мкм.

Перед проведением всех видов испытаний образцы подвергались кондиционированию в соответствии с ГОСТ 13523–78. Кондиционирование образцов осуществлялось при относительной влажности 50±2% и температуре воздуха 23±1 °C. Нарезка образцов бумаги на требуемые типоразмеры осуществлялась с помощью прибора для параллельного резания (модели IDEAL 1135 и EBA 1043). Регулировка и установка требуемых размеров осуществлялись по шкале измерения приборов.

Метод сопротивления продавливанию по ГОСТ 13525.8–86 заключается в том, что на зажатый по окружности образец бумаги воздействует постепенно и равномерно нарастающее гидростатическое давление, передаваемое через резиновую диафрагму, которое фиксируется в момент разрушения образца. Сопротивление бумаги продавливанию определяется прибором SE 180/181 L&W.

Воздухопроницаемость определялась на приборе предназначенного для определения шероховатости и пористости по методу Бендтсена (ГОСТ 30114-95 (ИСО 5636.1-84)).

Результаты

В таблице 1 представлены результаты изменения абсолютного сопротивления продавливанию мешочной бумаги с различными видами материалов для обработки.

Таблица 1 – Значения абсолютного сопротивления мешочной бумаги

	<i>Мешочная бумага марки М-70</i>	<i>Мешочная бумага марки М-70 с крахмальным покрытием</i>	<i>Мешочная бумага марки М-70 с полилактидным покрытием</i>
Абсолютное сопротивление продавливанию, кПа	281	356	310
Абсолютное сопротивление продавливанию влажных образцов, кПа	555	503	588

Нанесение крахмального клейстера способствует увеличению абсолютного сопротивления продавливанию мешочной бумаги на 27 %, а полилактидного покрытия на 10%. Увеличение данного показателя достигается за счет реализации различных видов адгезии: механической адгезии за счет затекания в поры бумаги полимера или крахмального клейстера, с последующим его отверждением; специфической адгезии за счет реализации процесса межмолекулярного взаимодействия между функциональными группами наносимого полимера и функциональными группами, находящимися на поверхности фибриллярных элементов бумажного листа; адгезии за счет сегментальной совместимости макромолекул наносимого полимера и макромолекул полимерных компонентов бумажного листа [2]. Используемый в крахмальной смеси глицерин обладает пластифицирующим действием и способствует увеличению общей пластичности структуры бумажного листа [7]. Пластичность волокон позволяет им плавно изгибаться под прикладываемой нагрузкой и соответственно возрастает сопротивляемость давлению, прикладываемому на образец. Нанесение полилактидного покрытия растворным методом позволяет полимеру затекать на большую глубину по сравнению с традиционными вязкими полиолефинами, наносимыми на бумагу из расплавов [3-7].

В процессе эксплуатации бумажные мешки зачастую подвергаются воздействию различных атмосферных осадков. Это требует сохранения прочности мешочной бумаги даже во влажном состоянии. Из таблицы 1 видно, что влажное состояние способствует увеличению сопротивления продавливанию мешочной бумаги на 97%. При контакте мешочной бумаги с водой происходит интенсивное проникновение воды в толщу материала. Набухание волокон приводит к повышению гибкости и пластичности волокон, которое в свою очередь приводит к увеличению сопротивления продавливанию.

При обработке бумаги полилактидом наблюдается сохранение влагопрочности и даже незначительный прирост абсолютного сопротивления продавливанию на 2,5% по сравнению с исходной мешочной бумагой. Иная картина наблюдается для влажных образцов мешочной бумаги с поверхностной обработкой крахмалом. При поверхностной обработке крахмалом наблюдается незначительное уменьшение показателя мешочной бумаги на 7 %. Это обусловлено тем, что крахмал сам является гигроскопическим материалом и, набухая в воде, несколько теряет свои прочностные свойства.

С течением времени бумага стареет и этот процесс сопровождается изменением химического состава бумаги и уменьшением ее механической прочности. На старение влияют многочисленные переменные факторы, такие как химический состав используемых волокнистых материалов для изготовления бумаги, наполнители, проклеивающие и окрашивающие вещества, условия хранения и факторы, вызывающие микробиологическое разрушение частей бумаги.

Для исследования старения бумаги, были проведены эксперименты по определению характеристик материала после хранения в климатической камере с ультрафиолетовым облучением QUV, предсказывающей поведение материалов на открытом воздухе. Дождь и роса моделируются системой циркуляции или орошения воды, солнечное излучение имитируется облучением УФ -лампами.

Для исследования влияния климатической камеры на свойства бумаги были определены значения ее сопротивления продавливанию. После хранения в климатической камере наблюдается снижение абсолютного сопротивления на 8 % (рис. 1), что объясняется потерей прочности, как самих волокон, так и ослаблением межволоконных связей между волокнами.

Для образцов с полилактидным или крахмальным покрытиями снижение сопротивления продавливанию при старении проявляется в ≈ 2 раза существеннее, чем для мешочной бумаги без покрытий. Крахмал и полилактид являются биологически разлагаемыми материалами, для которых при воздействии внешних факторов (УФ, температура, влажность) наблюдается значительное разрушение структуры материала (рис. 2).

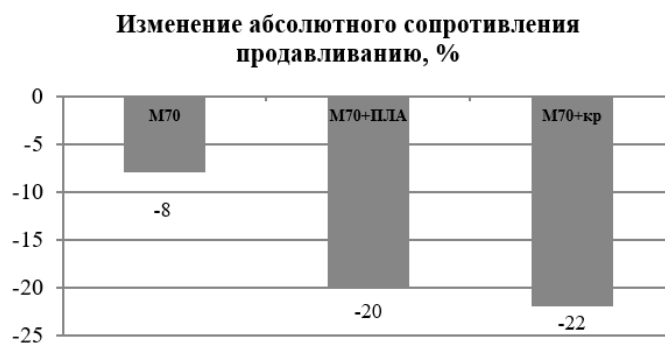


Рис. 1. Изменение значений абсолютного сопротивления продавливанию исходных и испытываемых образцов после хранения в климатической камере QUV: M70 – мешочная бумага; M70+ПЛА – M70 с полилактидным покрытием; M70+кр – M70 с крахмальным покрытием

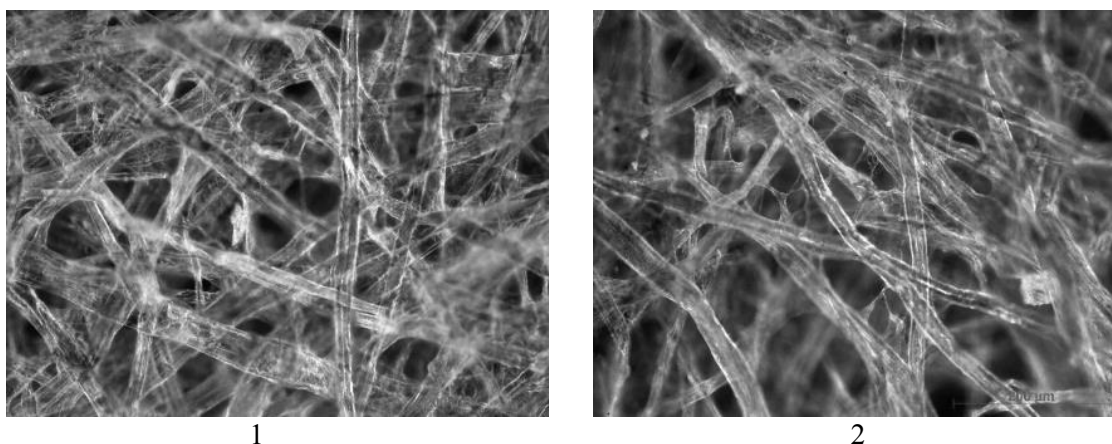


Рис. 2а. Поверхности мешочной бумаги до(1) и после(2) хранения в климатической камере QUV (Axio Imager M2m, увеличение x200)

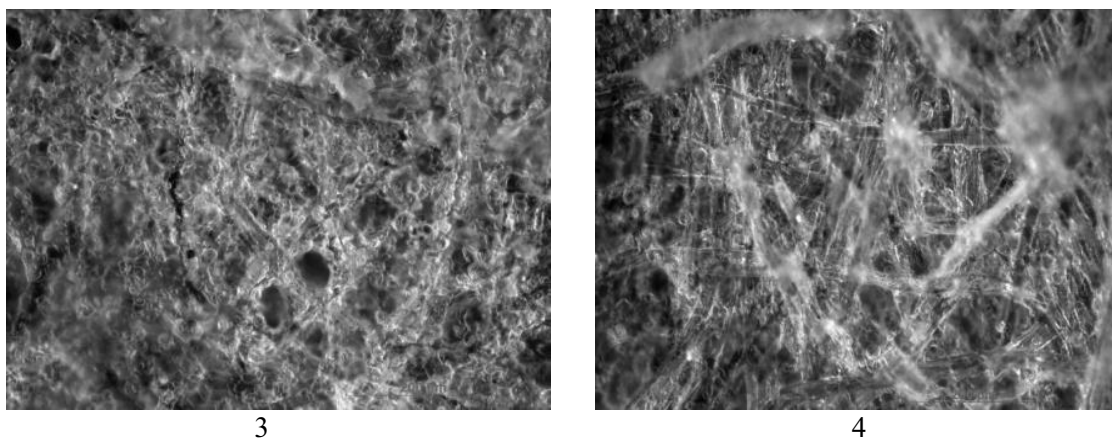


Рис. 2б. Поверхности мешочной бумаги с кукурузным покрытием до (3) и после (4) хранения в климатической камере QUV (Axio Imager M2m, увеличение x200)

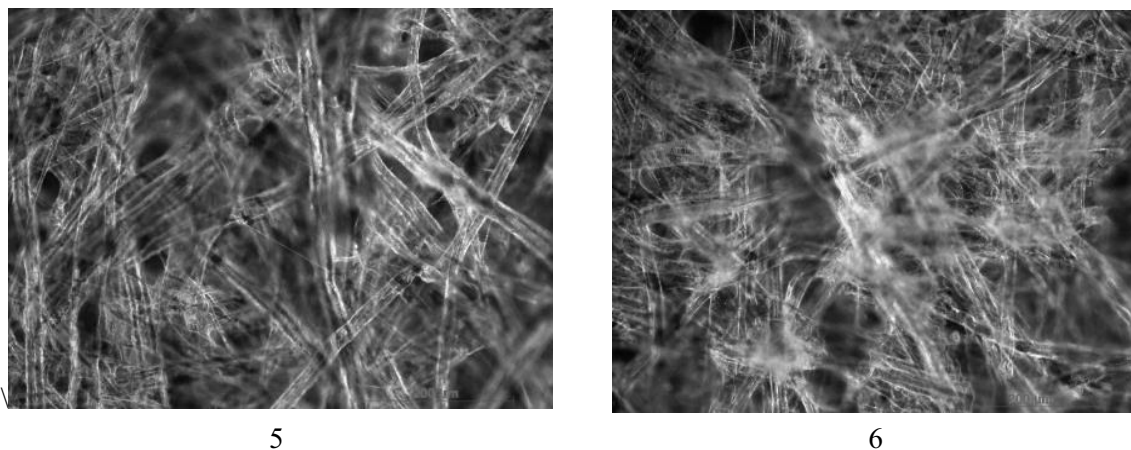


Рис. 2в. Поверхности мешочной бумаги с полилактидным покрытием до (5) и после (6) хранения в климатической камере QUV (Axio Imager M2m, увеличение x200)

Изучение структуры бумаги под электронным микроскопом показало, что поверхность бумаги представляет собой хаотично переплетенные волокна, имеющие на своей поверхности различного рода дефекты (капилляры, микропоры, трещинки) и межволоконное пространство. При ее ламинировании полилактидом сплошной пленки полимера на поверхности не образуется. Однако полилактид «заполняет» дефекты волокон и межволоконное пространство. Крахмал намного хуже заполняет дефекты волокон [8-9].

Таблица 2 – Воздухопроницаемость исходной и обработанной мешочной бумаги

<i>Образцы</i>	<i>Воздухопроницаемость по Герлею, сек.</i>
М-70	17
М-70 с крахмальным покрытием	171
М-70 с полилактидным покрытием	34

Это отражается на значениях воздухопроницаемости мешочной бумаги. Воздухопроницаемость существенно влияет на такой показатель при использовании мешочной бумаги, как, скорость заполнения многослойных бумажных пакетов и мешков мелкодисперсными порошками, когда необходимо обеспечить выход воздуха из упаковки.

Результаты измерения воздухопроницаемости до и после обработки поверхности мешочной бумаги полимерными покрытиями представлены в таблице 2.

Заключение

Исходя из полученных результатов видно поведение мешочной бумаги при поверхностной обработке и воздействии различных внешних факторов.

Нанесение крахмального или полилактидного покрытий на поверхность мешочной бумаги способствует увеличению ее сопротивления продавливанию до 356 кПа (на 27 %) и до 310 кПа (на 10%), соответственно. Это происходит за счет увеличения межволоконного взаимодействия и образования дополнительного слоя с повышенными характеристиками.

Для образцов с полилактидным или крахмальным покрытиями снижение сопротивления продавливанию после хранения в климатической камере с ультрафиолетовым облучением проявляется в ≈ 2 раза существеннее, чем для мешочной бумаги без поверхностной обработки.

Литература

1. Фляте, Д.М. Технология бумаги. Учебник для вузов / Д.М. Фляте. – М.: Лесная промышленность, 1988. – 440 с.
2. Технология целлюлозно-бумажного производства. В 3 т. Т. II. Производство бумаги и картона. Ч.2. Основные виды и свойства бумаги, картона и древесных плит. – СПб.: Политехника, 2006. 499 с.

3. Тенцер, Г. Картонная и бумажная тара. Г. Тенцер, Ф. Хессе. Пер. с нем. – М.: Лесная промышленность, 1974. – 224 с.
4. Комаров, В.И. Исследование межволоконных взаимодействий волокон в структуре бумаги / В.И. Комаров, Е.В. Дьяконова, М.Н. Дмитриева // ИВУЗ. «Лесной журнал». – 2011. – № 1. – С. 109-116.
5. Хованский В.В., Дубовый В.К., Кейзер П.М. Применение химических вспомогательных веществ в производстве бумаги и картона: уч. пособие. Ч.2. – СПб.: Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, 2013. – 70 с.
6. Мусина, Л.Р. Практические решения повышения физико-механических и барьерных свойств целлюлозно-бумажного материала с применением полимерного покрытия / Л.Р. Мусина, М.Ф. Галиханов // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 2. – С. 86-90.
7. Пузырев, С.А. Технология обработки и переработки бумаги и картона: Учебник для техникумов / С.А. Пузырев, Т.С. Бурова, С.П. Кречетова, П.Т. Рыжов. – М.: Лесная промышленность, 1985. – 312 с.
8. Назмиева, А.И. Изучение физико-механических свойств и процесса биоразложения модифицированной мешочной бумаги / А.И. Назмиева, М.Ф. Галиханов, Л.Р. Мусина // Изв. вузов Лесн. журн. – 2017. – № 5. С. 150-158.
9. Galikhanov M.F. Strengthening of paper materials under the action of unipolar corona discharge by increasing the level of interaction between cellulose fibers / Galeeva L.R., Nazmиеva A.I. // Fibre chemistry. – 2020. – V. 51. – No. 5. – P. 387-391.

©Шамсутдинова А.И. – канд.техн.наук., доцент кафедры архитектуры и дизайна изделий из древесины ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), e-mail: nazmievaalsu@yandex.ru; Галиханов М.Ф. – д-р техн. наук, профессор кафедры технологии переработки полимеров и композиционных материалов ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: mgalikhanov@yandex.ru.

UDC 676.26

THE CHANGE IN MECHANICAL PROPERTIES AND STRUCTURE OF POUCH PAPER DURING SURFACE PROCESSING

A.I. Shamsutdinova, M.F. Galikhanov

The mechanical properties of sack paper before and after surface treatment with polylactide or corn starch were investigated. It is shown that modification of sack paper leads to its strengthening, i.e. to increase the physical and mechanical characteristics.

Keywords: pouch paper, surface treatment, polylactide, amylose.

References

1. D.M. Flyate, Paper Technology, Forestry industry.1988. – 440 p. (In Russ).
2. Technology of the pulp and paper production. In 3 volumes. Vol. II. Paper and cardboard production. Part 2 Basic types and properties of the paper, cardboard, fiber and wood boards – Saint Petersburg.: Politehnika, 2006 – 499 p. (In Russ).
3. Hans-Jurgen Tenzer. Cardboard and paper containers / Hans-Jurgen Tenzer, Fritz Hesse – Moscow.: Forestry industry, 1974. – 224 p. (In Russ).
4. V.I. Komarov Investigation of Interfibrillar Interaction in Paper Structure / Komarov V.I., Diakova E.V., Dmitrieva M.N. // Forestry journal. – 2011. no 1. pp. 109-116. (In Russ).
5. V.V. Kovanskii, V.K.Dubovyi, and P.M. Keizer, The Use of Chemical Excipients in the Production of Paper and Cardboard [in Russian], textbook, Part 2, Saint Petersburg State Technological University of Plant Polymers, St. Petersburg (2013) 70 p. (In Russ).
6. L.R. Musina Practical Solutions for Improving Physico-Mechanical and Barrier Properties of Pulp-and-Paper Materials with the use of a polymer coating / Musina L.R., Galikhanov M.F. // Herald of Kazan Technological University. 2011. no. 2. pp. 86 -90. (In Russ).
7. Puzyrev, S. A. Technology of processing and processing of paper and cardboard: A textbook for technical schools / S. A. Puzyrev, T. S. Burova, S. P. Krechetova, P. T. Ryzhov. – Moscow.: Forestry industry, 1985. –

312 p. (In Russ).

8. A.I. Nazmieva Study of The Physico-Mechanical Properties and Biodiversity Process of The Modified Sack Paper/ Nazmieva A.I., Galikhanov M.F., Musina L.R.// Forestry journal. 2017. no 5. pp. 150-158. (In Russ).

9. Galikhanov M.F. Strengthening of paper materials under the action of unipolar corona discharge by increasing the level of interaction between cellulose fibers / Galeeva L.R., Nazmieva A.I. // Fibre chemistry. – 2020. vol. 51. no. 5. pp. 387-391.

©**Shamsutdinova A.I.** – PhD. in Technical sciences, Associate Professor of the Department of Architecture and Design of Wood Products, KNRTU, e-mail: nazmievaalsu@yandex.ru; **Galikhanov M.F.** – Grand PhD. in Technical sciences Professor of the Department of Processing Technology of Plastics and Composite Materials, KNRTU, e-mail: mgalikhanov@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 – одностолбчатый, 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). Подписуемая надпись выравнивается по ширине текста (шрифт названия таблиц – Arial, кегль -8). Точка в конце подписуемой 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).

