

ДИНАМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ, ГИДРОЛИЗОВАННОЙ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Ю.Г. Скурыдин¹, Е.М. Скурыдина²

¹ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет», 656049, Россия, Барнаул, пр. Ленина, д. 61

²ФГБОУ ВО «Алтайский государственный педагогический университет», 656031, Россия, Барнаул, ул. Молодежная, д. 55

skur@rambler.ru

Исследованы динамические механические характеристики плитных композиционных материалов, полученных после обработки измельченной древесины березы методом взрывного автогидролиза в присутствии органических кислот. В качестве катализаторов гидролиза использованы янтарная и щавелевая кислоты. В водном растворе катализаторов осуществлено предварительное замачивание древесной щепы перед баротермической обработкой. Композиционные материалы изготовлены из гидролизованного материала методом горячего прессования без добавления связующих веществ. Основная реакция при горячем прессовании — поликонденсация компонентов лигноцеллюлозного комплекса древесной ткани, активированной при гидролизе. Исследование композиционных материалов выполнено методом динамического механического анализа на обратном крутильном маятнике в диапазоне температур — от 150 до 550 К. Обнаружено, что использование органических кислот на стадии взрывного автогидролиза способствует значительной интенсификации гидролитического процесса. Результатом становится резкое уменьшение температуры стеклования комплекса аморфных компонентов композиционного материала, получаемого в присутствии кислот, по сравнению с материалом, получаемым без их использования. Установлено, что зависимости температуры стеклования от концентрации катализаторов гидролиза, определяемые по температурным зависимостям тангенса угла механических потерь и динамического модуля сдвига, носят обратно экспоненциальный характер. Определено, что при использовании щавелевой кислоты наиболее интенсивное снижение температуры стеклования происходит с увеличением ее концентрации до 1...2 %, а при использовании янтарной кислоты — до 2,5...5 % к массе исходной древесины. Показано, что дальнейшее увеличение концентрации катализаторов на температуру стеклования влияния практически не оказывает. Обнаруженные эффекты можно использовать при оптимизации процесса получения плитных композиционных материалов на основе гидролизованной древесины.

Ключевые слова: взрывной автогидролиз, древесина березы, композиционный материал, динамический механический анализ, динамический модуль сдвига, тангенс угла механических потерь, температура стеклования

Ссылка для цитирования: Скурыдин Ю.Г., Скурыдина Е.М. Динамические механические характеристики композиционных материалов из древесины березы, гидролизованной в присутствии органических кислот // Лесной вестник / Forestry Bulletin, 2020. Т. 24. № 4. С. 110–117. DOI: 10.18698/2542-1468-2020-4-110-117

Разработка технологий получения композиционных материалов на основе сырья растительного происхождения является на сегодняшний день актуальной задачей [1–10]. При этом большинство традиционных технологий предполагают применение синтетических связующих на стадии формирования композитной структуры материала. При этом уже достаточно давно известны различные способы получения композиционных материалов на основе древесины без применения связующих [11, 12]. Однако до настоящего времени они так и не получили широкого распространения по некоторым причинам. Например, получаемые материалы могут не обладать требуемыми в заданных условиях эксплуатации качественными показателями, прежде всего необходимой прочностью и водостойкостью.

Цель работы

Целью работы является изучение влияния действия органических кислот (катализаторов гидролиза), добавляемых в древесный материал

на стадии гидролитической обработки, на некоторые физико-механические характеристики получаемого композиционного материала.

Материалы и методы исследования

Процесс создания плитных композиционных материалов осуществляется в две стадии. На первой стадии исходный материал растительного происхождения обрабатывается насыщенным паром высокого давления. После обработки в течение заданного промежутка времени и в заданных условиях осуществляется резкий сброс давления с выбросом обработанного материала в приемное устройство. Осуществляется так называемый взрывной автогидролиз [13, 14]. На второй стадии гидролизованная древесная масса, высушенная до комнатно-сухого состояния, подвергается горячему прессованию в плитный композиционный материал в разборной пресс-форме без добавления связующих веществ.

В качестве исходного материала выбрана стандартная щепка березы пушистой (*Bétula pubéscens*)

с размером частиц $\sim 25 \times 15 \times 5$ мм³. Перед проведением гидролитической обработки щепа подвергалась предварительному замачиванию в течение 60 мин в водном растворе гидролизующего агента — янтарной или щавелевой кислот. Количество янтарной кислоты, использованное при обработке, составило 0,05...10 %, щавелевой кислоты — 0,05...5 % к исходной массе воздушно-сухой щепы. После предварительного замачивания щепу помещали в реактор установки взрывного автогидролиза периодического действия, где осуществлялась ее обработка в условиях перегретого насыщенного водяного пара при температуре 463К (190 °С) в течение 10 мин. Фактор жесткости процесса обработки, рассчитанный в соответствии с методикой [15], составил 4466 мин.

После гидролитической обработки полученный материал имеет вид влажной волокнистой массы бурого цвета. Гидролитические процессы, происходящие на данной стадии обработки обусловлены глубоким гидролизом гемицеллюлоз с образованием большого количества активных групп в аморфной составляющей получаемых компонентов [14, 16].

После высушивания до состояния комнатно-сухой влажности гидролизованная древесная масса подвергалась горячему прессованию в разборной пресс-форме. При этом дополнительные связующие компоненты, помимо тех, которые образуются в гидролизованном материале при водно-тепловой обработке, в древесную массу не добавляли. Температура прессования для всей серии образцов составила 423К (150 °С), давление прессования — 5 МПа (51 кг/см²), продолжительность ~ 1 мин/1 мм толщины плитного материала. Процессы поликонденсации, проходящие между компонентами гидролизованного лигноцеллюлозного вещества, способствуют образованию сшитых структур и формированию композиционного материала [17].

Полученные образцы исследовались в диапазоне температур $\sim 150..550$ К ($-123..277$ °С) методом динамического механического анализа на обратном крутильном маятнике в соответствии с методикой, предложенной в работе [18]. В заданном диапазоне получены температурные зависимости динамического модуля сдвига G' и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$. Примеры зависимостей представлены на рис. 1–4. Зависимости позволяют определить положения различных температурных переходов в компонентах композиционного материала в соответствии с методикой из работы [19]. Принято считать, что температурный переход, расположенный в диапазоне температур 443...493К (170...220 °С), соответствует переходу комплекса аморфных составляющих лигноцеллюлозного вещества из

стеклообразного в высокоэластическое состояние [16]. Положение данного перехода может смещаться в сторону более низких температур под влиянием включенных в сегментальную подвижность макромолекул фрагментов гемицеллюлоз и лигнина, образующихся при гидролизе, т. е. в результате структурной пластификации [14]. Поэтому положение данного температурного перехода у материалов, подвергнутых баротермической обработке в разных условиях, может служить косвенным показателем различий в глубине происходящих при этом гидролитических превращений. Для определения границ и положения температурных переходов определены первая и вторая температурные производные динамического модуля сдвига. Их анализ позволяет точнее определять положение переходных областей по сравнению с традиционными графическими способами [19]. Положению температурных переходов соответствуют точки минимумов на температурных зависимостях первой температурной производной G' , а границам — точки перегибов

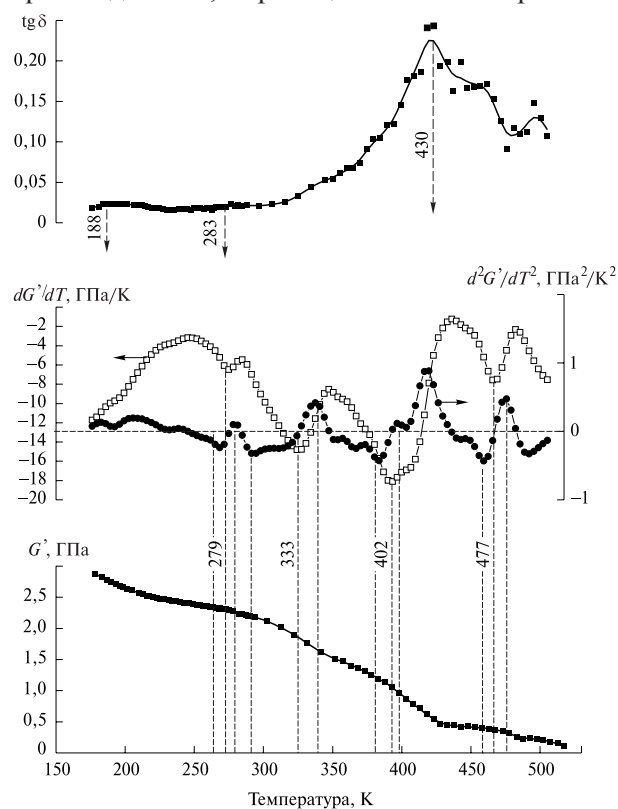


Рис. 1. Температурные зависимости динамического модуля сдвига G' , тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$, первой и второй температурной производной G' композиционного материала из древесины березы с добавлением 0,05 м.ч. (массовых частей) щавелевой кислоты

Fig. 1. Temperature dependences of the dynamic shear modulus G' , the tangent of the angle of mechanical losses $\text{tg}\delta$, the first and second temperature derivatives G' of a composite material from birch wood with the addition of 0,05 oxalic acid weight fraction

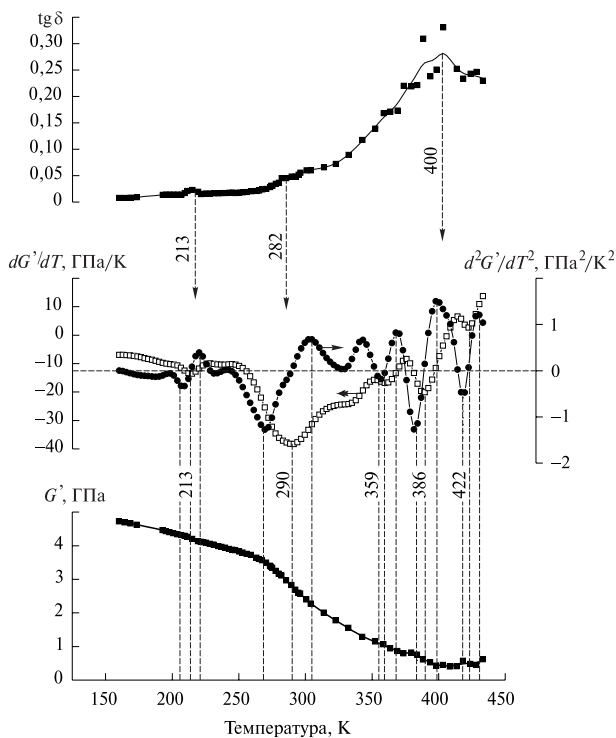


Рис. 2. Температурные зависимости динамического модуля сдвига G' , тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$, первой и второй температурной производной G' композиционного материала из древесины березы с добавлением 1,0 м.ч. щавелевой кислоты

Fig. 2. Temperature dependences of the dynamic shear modulus G' , the tangent of the angle of mechanical losses $\text{tg}\delta$, the first and second temperature derivatives G' of a composite material from birch wood with the addition of 1,0 oxalic acid weight fraction

на зависимостях второй температурной производной G' . Для определения положения температурных переходов в работе также использован один из традиционных методов — по положению максимума на температурных зависимостях $\text{tg}\delta$.

Результаты и обсуждение

Предполагается, что применение катализаторов способствует более глубокому протеканию гидролитических процессов в древесном материале. Варьируя их количеством, можно существенно уменьшить температуру стеклования комплекса аморфных компонентов древесного вещества, участвующих в поликонденсационных процессах на стадии формирования композитной структуры материала. В свою очередь, уменьшение температуры стеклования позволяет пропорционально уменьшить температуру прессования композиционного материала без какого-либо ухудшения его эксплуатационных характеристик. Выявленные изменения могут быть направлены на повышение потенциальной конкурентоспособности материала.

В соответствии с принятой методикой предварительной обработки, перед стадией взрывного

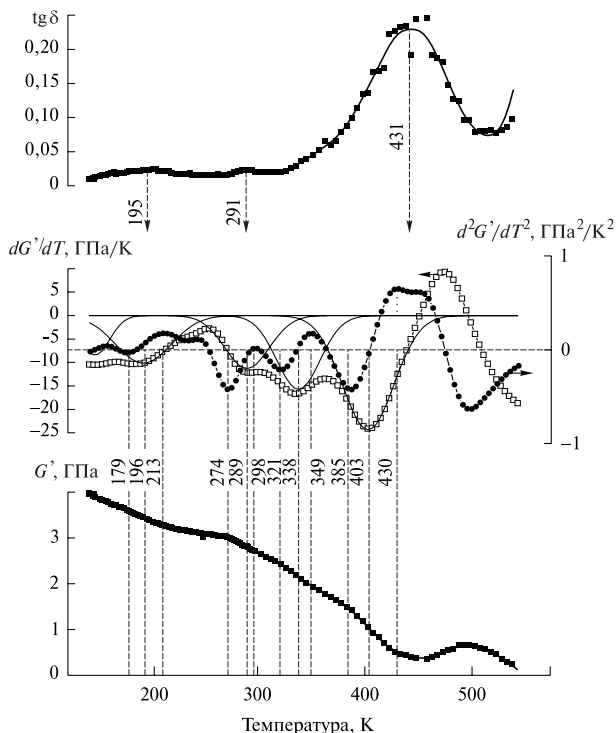


Рис. 3. Температурные зависимости динамического модуля сдвига G' , тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ первой и второй температурной производной G' композиционного материала из древесины березы с добавлением 0,1 м.ч. янтарной кислоты

Fig. 3. Temperature dependences of the dynamic shear modulus G' , the tangent of the angle of mechanical losses $\text{tg}\delta$, the first and second temperature derivatives G' of a composite material made of birch wood with the addition of 0,1 succinic acid weight fraction

гидролиза древесину обрабатывали водным раствором гидролизующего вещества — янтарной или щавелевой кислоты [20]. Диссоциация кислот увеличивает концентрацию ионов гидроксония в реакционной среде, что способствует увеличению скорости разрушения гликозидных связей. Результатом становится возрастание константы скорости образования редуцирующих веществ в гидролизованной древесной массе. Константы диссоциации этих кислот невелики, поэтому по сравнению с серной или ортофосфорной кислотами они обладают важным преимуществом — не оказывают выраженного окисляюще-деструктирующего действия на лигноуглеводный комплекс при его горячем прессовании в композиционный материал. В свою очередь, горячее прессование волокнистой массы с большим количеством редуцирующих веществ позволяет получать композиционный материал с более высокими физико-механическими характеристиками [14]. Предварительные эксперименты показали, что применение гидролизующих добавок позволяет уменьшить температуру баротермической обработки и горячего прессования без ухудшения

свойств получаемого композитного материала [14]. Дополнительным преимуществом выбранных органических кислот следует считать их относительную доступность, удобство транспортировки и нетоксичность.

Глубину структурных превращений аморфной компоненты древесного вещества после баротермической обработки в присутствии гидролизующего агента и последующего горячего прессования в композиционный материал отражают температурные зависимости динамического модуля сдвига (см. рис. 1–4). Из полученных результатов следует, что изменение характеристик материала по сравнению с контрольными образцами происходит при введении даже небольшого количества янтарной или щавелевой кислот. В области низких температур было выявлено два температурных перехода.

В диапазоне температур 183..203К (–90...–70 °С) расположен низкотемпературный переход, положение которого фиксируется как по максимуму $\text{tg}\delta$, так и по характеру изменения G' . Увеличение количества используемых при гидролизе кислот приводит лишь к незначительному смещению этого перехода в сторону более высоких температур. Принято считать, что в данной области переходы связаны с размораживанием колебаний групп $-\text{CH}_2\text{OH}$ у целлюлозы с высокой степенью кристалличности [21]. Таким образом, применение гидролизующих веществ практически не оказывает влияния на подобные процессы.

В исходной древесине березы переходы в диапазоне температур 233..343К (–40...–70 °С) связаны с процессами размораживания подвижности молекулярных цепочек в аморфизованных компонентах целлюлозы, а также пластифицированных водой гемицеллюлозах и лигнине [14, 21]. Гидролиз с использованием небольшого количества органических кислот и последующее горячее прессование композиционного материала влияния на данные процессы практически не оказывают. При увеличении количества щавелевой кислоты до 1...5 % происходит заметное смещение характеристической температуры перехода в низкотемпературную область. В композиционном материале, получаемом при использовании любых количеств янтарной кислоты, данный температурный переход расположен в диапазоне 284...295К (11...22 °С), а при использовании щавелевой кислоты — в диапазоне 266...290К (–7...11 °С).

Иная картина наблюдается в области наиболее интенсивного температурного перехода, соответствующего процессам расстекловывания комплекса аморфных компонентов материала при температурах 443..493К (170...220 °С). С увеличением количества гидролизующего вещества,

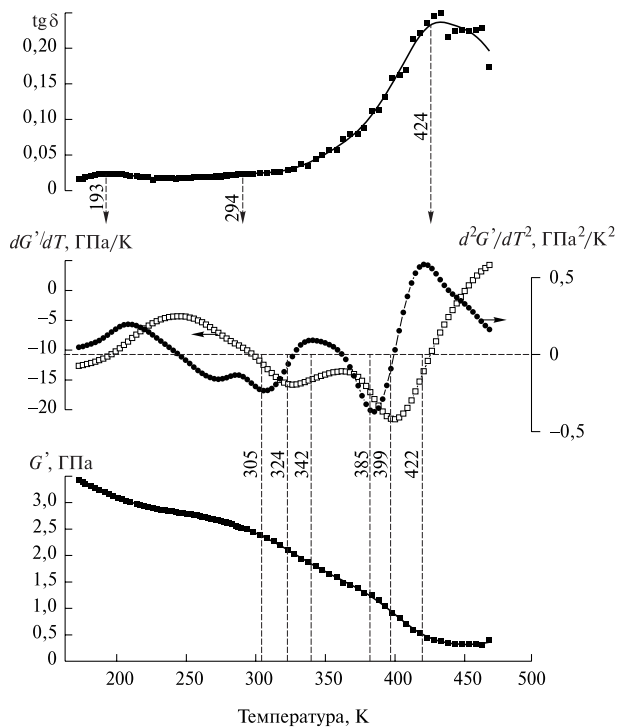


Рис. 4. Температурные зависимости динамического модуля сдвига G' , тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$, первой и второй температурной производной G' композиционного материала из древесины березы с добавлением 1,0 м.ч. янтарной кислоты

Fig. 4. Temperature dependences of the dynamic shear modulus G' , the tangent of the angle of mechanical losses $\text{tg}\delta$, the first and second temperature derivatives G' of a composite material made of birch wood with the addition of 1,0 succinic acid weight fraction

наблюдается выраженная тенденция уменьшения температуры стеклования (рис. 5, 6). Полученные зависимости описывает обратный экспоненциальный закон первого порядка. Характерно наличие области насыщения, при достижении которой дальнейшее увеличение количества гидролизующего вещества не оказывает влияния на положение данного температурного перехода. В композиционном материале, получаемом с использованием щавелевой кислоты, интенсивное уменьшение температуры стеклования происходит при увеличении содержания кислоты до 0,5...1 %. Дальнейшее увеличение количества гидролизующего вещества приводит практически к исчезновению данного перехода либо его совмещению с описанным выше переходом в низкотемпературном диапазоне. Температура стеклования аморфных компонентов в материале, полученном с использованием янтарной кислоты, интенсивно уменьшается до 5%-го содержания кислоты.

Уменьшение температуры стеклования аморфной составляющей в исследованных образцах по сравнению с композиционным материалом, полученным без добавления гидролизующего вещества, следует считать свидетельством повы-

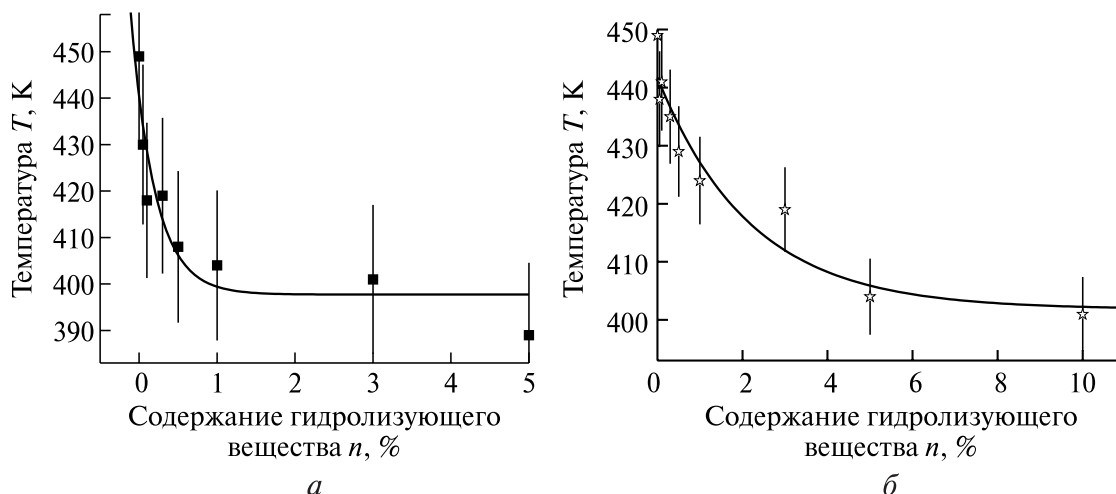


Рис. 5. Зависимость температуры стеклования комплекса аморфных компонентов (определена по положению точки максимума на температурной зависимости тангенса угла механических потерь) от содержания гидролизующего вещества: *a* — щавелевой кислоты, *б* — янтарной кислоты

Fig. 5. The dependence of the glass transition temperature of the complex of amorphous components (determined by the position of the maximum point on the temperature dependence of the tangent of the angle of mechanical losses) on the content of the hydrolyzing substance: *a* — oxalic acid, *b* — succinic acid

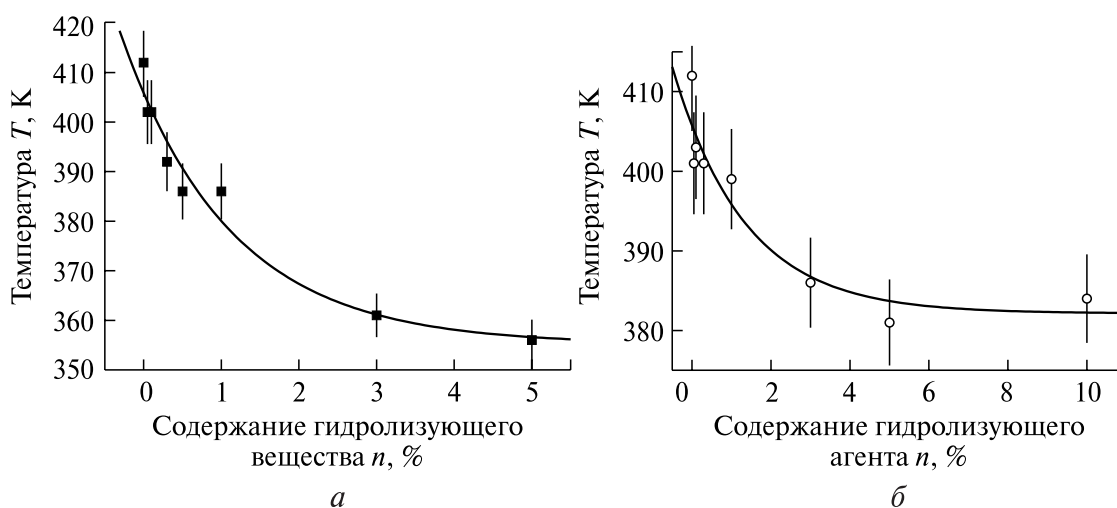


Рис. 6. Зависимость температуры стеклования комплекса аморфных компонентов (определена по температурной зависимости динамического модуля сдвига) от содержания гидролизующего вещества: *a* — щавелевой кислоты, *б* — янтарной кислоты

Fig. 6. The dependence of the glass transition temperature of the complex of amorphous components (determined by the temperature dependence of the dynamic shear modulus) on the content of the hydrolyzing substance: *a* — oxalic acid, *b* — succinic acid

шения гибкости молекулярных цепей лигноцеллюлозного комплекса. Образованные в процессе гидролиза полисахариды и низкомолекулярные фрагменты лигнина, участвующие в реакции поликонденсации на стадии горячего прессования композиционного материала, пластифицируют материал, облегчая подвижность его кинетических сегментов. Весьма вероятно, что эффект дополнительно усиливается вследствие деструкции лигнина и облегчения его сегментальной подвижности. В присутствии гидролизующего агента при баротермической обработке образование сахаров и деструкция лигнина могут происходить с боль-

шей скоростью, что и определяет дополнительное уменьшение температуры стеклования в некристаллизованных компонентах материала [14]. Подтверждением гипотезы может служить пример использования перекиси (пероксида) водорода, рассмотренный в работе [14], где рассмотрены аналогичные процессы. Замедление темпа снижения температуры стеклования и последующее «исчезновение» перехода можно считать результатом постепенного уменьшения интенсивности гидролитических процессов ввиду сокращения остаточного количества негидролизованых компонентов при увеличении концентрации кислот.

Выводы

Конденсационные процессы, протекающие в гидролизованной древесной массе в присутствии янтарной и щавелевой кислот, приводят к значительному уменьшению температуры стеклования аморфной части композиционного материала, получаемого из гидролизованной древесины березы. По сравнению с материалом, получаемым без применения гидролизующих веществ, уменьшение температуры стеклования составляет более чем 60 К, а по сравнению с необработанной древесиной — 70К.

Результаты выполненных исследований позволяют утверждать, что, варьируя видом и количеством гидролизующего вещества, можно предопределять интенсивность межмолекулярного взаимодействия в получаемом композиционном материале. Тем самым есть возможность влиять на его физико-механические характеристики. Положение точки стеклования характеризует показатель термической стабильности композиционного материала и является важным параметром при оценке его эксплуатационных возможностей.

Оптимальным количеством янтарной кислоты для получения композиционного материала следует считать 3,0 %, а щавелевой кислоты — 0,5 % массы исходного древесного вещества. При данных значениях обеспечивается максимальная интенсивность уменьшения температуры стеклования аморфной составляющей в получаемом материале.

Столь выраженный эффект позволяет значительно уменьшить температуру прессования гидролизованной в присутствии этих кислот древесной массы. Кроме того, нахождение эффективного гидролизующего агента и способа его применения может позволить уменьшить жесткость процесса баротермической обработки, добиться более высокой степени гидролитических превращений в древесной массе, предназначенной для получения композитных материалов с заданными характеристиками.

Список литературы

- [1] Tribot A., Amer G., Abdou Alio M., de Baynast H., Delattre C., Pons A., Mathias J.D., Callois J.M., Vial C., Michaud P., Dussap C.G. Wood-lignin: Supply, extraction process and use as bio-based material // *European Polymer Journal*, 2019, v. 112, pp. 228–240. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.01.007>
- [2] Nasir M., Khali D.P., Jawaid M., Tahir P.M., Siakeng R., Asim M., Khan T.A. Recent development in binderless fiber-board fabrication from agricultural residues: A review // *Construction and Building Materials*, 2019, v. 211, pp. 502–516. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.279>
- [3] Герасимова Л.А. Кадималиев Д.А. Влияние минеральных наполнителей на физико-механические свойства прессованных материалов из отходов древесины с применением биологических связующих // *Материалы XXII науч.-практ. конф. молодых ученых, аспирантов и студентов Национального исследовательского Мордовского гос. университета им. Н.П. Огарёва*. Саранск, 25 сентября–01 октября 2018 г. Сб. материалов конф. В 3-х ч. Сост. А.В. Столяров. Отв. за вып. П.В. Сенин. Саранск: Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, 2019. С. 9–12.
- [4] Денисенко Г.Д. Использование концентрированной серной кислоты на процесс гидролиза древесины // *Материалы III Междунар. науч.-техн. конф. «Леса России: политика, промышленность, наука, образование»*. Санкт-Петербург, 24–26 мая 2017 г. / под редакцией В.М. Гедьо. СПб: СПбГЛТУ, 2018. С. 85–87.
- [5] Зарипов Ш.Г., Корниенко В.А. Гидролиз при конвективной сушке лиственных пиломатериалов низкотемпературными режимами // *Хвойные бореальной зоны*, 2018. Т. 36. № 6. С. 542–547.
- [6] Синицын Б.В., Угрюмов С.А. Эффективные способы химической переработки древесных отходов // Сб. ст. по материалам науч.-техн. конф. и Института технологических машин и транспорта леса по итогам науч.-исслед. работ 2018 г. Санкт-Петербург, 26 января–02 февраля 2018 г. / под ред. В.А. Соколовой. СПб.: СПбГЛТУ, 2019. С. 372–376.
- [7] Федотова Н.Н., Ёлкин В.А. Химический состав исходного сырья (древесной сосны), целлюлогина и гидролизата, полученного от спиртовой варки // *Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии*, 2018. № 222. С. 254–262.
- [8] Яценкова О.В., Скрипников А.М., Козлова С.А., Иванченко Н.М., Кузнецов Б.Н. Изучение влияния природы кислотных катализаторов на состав продуктов гидролиза гемицеллюлоз древесины сосны // *Журнал Сибирского федерального университета. Сер.: Химия*, 2018. Т. 11. № 1. С. 42–55.
- [9] Pasi Karinkanta, Ari Ämmälä, Mirja Illikainen, Jouko Niinimäki Fine grinding of wood – Overview from wood breakage to applications // *Biomass and Bioenergy*, 2018, v. 113, pp. 31–44 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.03.007>
- [10] Alireza Ashori. 2 – Hybrid thermoplastic composites using nonwood plant fibers. *Hybrid Polymer Composite Materials. Properties and Characterisation*. 2017, pp 39–56. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100787-7.00002-0>
- [11] Минин А.Н. Технология пьезотермопластиков. М.: Лесная пром-сть, 1965. 296 с.
- [12] Hama you Mahmouda Muhammad Moniruzzamana Suzana Yusupa Hazizan Md.Akil Pretreatment of oil palm biomass with ionic liquids: a new approach for fabrication of green composite board // *J. of Cleaner Production*, v. 126, 10 July 2016, pp. 677–685. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.02.138>
- [13] Ефремов А.А., Кузнецова С.А., Баловсяк М.Т., Винк В.А., Кузнецов Б.Н. Комплексная переработка древесины методом взрывного автогидролиза // *Сибирский химический журнал*, 1992. № 6. С. 36–42.
- [14] Скуридин Ю.Г. Строение и свойства композиционных материалов полученных из отходов древесины после взрывного гидролиза: дис. ... канд. техн. наук. Барнаул, 2000. 135 с.
- [15] Overend R.P. Fractionation of lignocellulosics by steam aqueous pretreatments // *Philosophical Transactions of the Royal Society A.*, 1987, v. 321, no. 1561, pp. 523–536.
- [16] Startsev O.V., Salin B.N., Skuridin Yu.G., Utemesov R.M., Nasonov A.D. Physical Properties and Molecular Mobility of New Wood Composite Plastic «Thermobalite» // *Wood Science and Technology*, 1999, v. 33, no. 1, pp. 73–83.

- [17] Startsev, O.V., Salin B.N., Skurydin Yu.G. Barothermal hydrolysis of wood in presence of mineral acids // Reports of the Academy of Sciences, 2000, t. 370, no. 5, pp. 638–641.
- [18] Старцев О.В., Сортыяков Е.Д., Исупов В.В., Насонов А.Д., Скурыдин Ю.Г., Коваленко А.А., Никишин Е.Ф. Акустическая спектроскопия полимерных композиционных материалов, экспонированных в открытом космосе Экспериментальные методы в физике структурно – неоднородных сред / под ред. Старцева О.В., Ворова Ю.Г. Барнаул: Алтайский государственный университет, 1997. 148 с.
- [19] Исупов В.В., Старцев О.В. Численные методы в динамической механической спектроскопии полимеров // Тез. докл. Междунар. конф., посвященной 75-летию выдающегося математика и механика, организатора науки академика Николая Николаевича Яненко «Математические модели и численные методы механики сплошных сред». Новосибирск, 27 мая–02 июня 1996 г. / под ред. Ю.И. Шокина. Новосибирск: Сибирское отделение РАН, 1996. С. 292–293.
- [20] Файтельсон В.А., Табачник Л.Б., Попова Л.М., Балицкая Р.А. Влияние состава смешанных отходов термопластов на свойства высоконаполненных композиций // Пластические массы, 1993. № 3. С. 34–36.
- [21] Шахзадян Э.А., Квачев Ю.П., Папков В.С. Температурные переходы в древесине и ее компонентах // Высокмолекулярные соединения, 1992. Т. 34 (А). № 9. С. 3–14.

Сведения об авторах

Скурыдин Юрий Геннадьевич — канд. техн. наук, доцент кафедры вычислительной техники и электроники ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет», skur@rambler.ru

Скурыдина Елена Михайловна — канд. техн. наук, доцент, кафедры информационных технологий ФГБОУ ВО «Алтайский государственный педагогический университет», skudem@rambler.ru

Поступила в редакцию 06.02.2020.

Принята к публикации 25.03.2020.

DYNAMIC MECHANICAL CHARACTERISTICS OF BIRCH WOOD COMPOSITE MATERIALS HYDROLYZED IN PRESENCE OF ORGANIC ACIDS

Yu.G. Skuridin¹, E.M. Skuridina²

¹Altai State University, 61, Lenin Prospect, 656049, Barnaul, Russia

²Altai State Pedagogical University, 55, Molodjognaja st., 656031, Barnaul, Russia

skur@rambler.ru

Dynamic mechanical characteristics of composite materials obtained from birch wood after processing by explosive autohydrolysis are investigated. The treatment is performed in the presence of succinic and oxalic acids. Preliminary soaking of wood chips before barothermal treatment was carried out in the solution of catalysts. Composite materials are made by hot pressing without adding binders. The main reaction during pressing is polycondensation of the components of the lignocellulose complex activated by hydrolysis of wood tissue. The study of composite materials was carried out by the method of dynamic mechanical analysis on the reverse torsional pendulum in the temperature range from 150 to 550K. It was found that the use of organic acids at the stage of explosive autohydrolysis contributes to the intensification of the hydrolysis process. The glass transition temperature of the complex of amorphous components of the composite material decreases. The dependence of the glass transition temperature on the concentration of hydrolysis catalysts, which are determined by the temperature dependence of the tangent of the angle of mechanical losses and the dynamic shear modulus, are inversely exponential. When oxalic acid is used, an intensive decrease in the glass transition temperature occurs with an increase in its concentration to 1...2 %, and when using succinic acid to a concentration of 2,5...5 %. Further increase in the concentration of catalysts on the glass transition temperature has virtually no effect. The detected effects can be used to optimize the processes of obtaining composite materials based on hydrolyzed wood.

Keywords: explosive autohydrolysis, birch wood, composite material, dynamic mechanical analysis, dynamic shear modulus, mechanical loss angle tangent, glass transition temperature

Suggested citation: Skuridin Yu.G., Skuridina E.M. *Dinamicheskie mekhanicheskie harakteristiki kompozicionnykh materialov iz drevesiny berezy, gidrolizovannoj v prisustvii organicheskikh kislot* [Dynamic mechanical characteristics of birch wood composite materials hydrolyzed in presence of organic acids] *Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin*, 2020, vol. 24, no. 4, pp. 110–117. DOI: 10.18698/2542-1468-2020-4-110-117

References

- [1] Tribot A., Amer G., Abdou Alio M., de Baynast H., Delattre C., Pons A., Mathias J.D., Callois J.M., Vial C., Michaud P., Dussap C.G. Wood-lignin: Supply, extraction process and use as bio-based material. *European Polymer Journal*, 2019, v. 112, pp. 228–240. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.01.007>
- [2] Nasir M., Khali D.P., Jawaid M., Tahir P.M., Siakeng R., Asim M., Khan T.A. Recent development in binderless fiber-board fabrication from agricultural residues: A review. *Construction and Building Materials*, 2019, v. 211, pp. 502–516. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.279>
- [3] Gerasimova L.A., Kadimaliev D.A. *Vliyanie mineral'nykh napolniteley na fiziko-mekhanicheskie svoystva pressovannykh materialov iz otkhodov drevesiny s primeneniem biologicheskikh svyazuyushchikh* [Vliyanie mineral'nykh napolniteley

- na fiziko-mekhanicheskie svoystva pressovannykh materialov iz otkhodov drevesiny s primeneniem biologicheskikh svyazuyushchikh] *Materialy XXII nauchno-prakticheskoy konferentsii molodykh uchennykh, aspirantov i studentov Natsional'nogo issledovatel'skogo Mordovskogo gos. universiteta im. N.P. Ogareva*, Saransk, 25 sentyabrya–01 oktyabrya 2018 g. Sb. materialov konf. V 3-kh ch. Sost. A.V. Stolyarov. Otv. za vyp. P.V. Senin [Materials of the XXII scientific-practical conference of young scientists, graduate students and students of the National Research Mordovian State University named after N.P. Ogareva Conference proceedings. In 3 parts. Compiled by A.V. Joiners. Responsible for the release of P.V. Senin]. Saransk: National Research Mordovian State University named after N.P. Ogareva, 2019, pp. 9–12.
- [4] Denisenko G.D. *Ispol'zovanie kontsentrirovannoy sernoy kisloty na protsess gidroliza drevesiny* [The use of concentrated sulfuric acid on the process of wood hydrolysis] *Materialy III Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii «Lesa Rossii: politika, promyshlennost', nauka, obrazovanie»*. Sankt-Peterburg, 24–26 maya 2017 g. [Forests of Russia: politics, industry, science, education Materials of the third international scientific and technical conference]. Ed. V.M. Ged'o. Sankt Peterburg: SPbGLTU, 2018, pp. 85–87.
- [5] Zaripov Sh.G., Kornienko V.A. *Gidroliz pri konvektivnoy sushke listvennichnykh pilomaterialov nizkotemperaturnymi rezhimami* [Hydrolysis during convective drying of larch lumber with low temperature conditions]. *Khvoynye boreal'noy zony* [Coniferous boreal zones], 2018, t. 36, v. 6, pp. 542–547.
- [6] Sinitsyn B.V., Ugryumov S.A. *Effektivnye sposoby khimicheskoy pererabotki drevesnykh otkhodov* [Effective methods of chemical processing of wood waste] Sb. st. po materialam nauchno-tekhnicheskoy konferentsii Instituta tekhnologicheskikh mashin i transporta lesa po itogam nauchno-issledovatel'skikh rabot 2018 goda. Sankt-Peterburg, 26 yanvarya–02 fevralya 2018 g. [In the collection: Collection of articles on the materials of the scientific and technical conference of the Institute of Technological Machines and Forest Transport based on the results of scientific research in 2018]. Ed. V.A. Sokolova. Sankt Peterburg: SPbGLTU, 2019, pp. 372–376.
- [7] Fedotova N.N., Elkin V.A. *Khimicheskii sostav iskhodnogo syr'ya (drevesnoy sosny), tsellolignina i gidrolizata, poluchennogo ot spirtovoy varki* [The chemical composition of the feedstock (wood pine), cellulose and hydrolyzate obtained from alcohol cooking]. *Izvestiya Sankt-Peterburgskoy lesotekhnicheskoy akademii* [Bulletin of the St. Petersburg Forestry Academy.], 2018, v. 222, pp. 254–262.
- [8] Yatsenkova O.V., Skripnikov A.M., Kozlova S.A., Ivanchenko N.M., Kuznetsov B.N. *Izuchenie vliyaniya prirody kislotnykh katalizatorov na sostav produktov gidroliza gemitsellyuloz drevesiny sosny* [Studying the influence of the nature of acidic catalysts on the composition of products of hydrolysis of pine wood hemicelluloses]. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Seriya: Khimiya* [Journal of Siberian Federal University. Series: Chemistry], 2018, t. 11, v. 1, pp. 42–55.
- [9] Pasi Karinkanta, Ari Ämmälä, Mirja Illikainen, Jouko Niinimäki *Fine grinding of wood – Overview from wood breakage to applications*. *Biomass and Bioenergy*, 2018, v. 113, pp. 31–44 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.03.007>
- [10] Alireza Ashori. 2 – Hybrid thermoplastic composites using nonwood plant fibers. *Hybrid Polymer Composite Materials. Properties and Characterisation*. 2017, pp 39–56. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100787-7.00002-0>
- [11] Minin A.N. *Tekhnologiya p'ezotermoplastikov* [Technology of piezothermoplastics]. Moscow: Lesnaya promyshlennost' [Forest industry], 1965, p. 296.
- [12] Hamayoun Mahmooda Muhammad Moniruzzamana Suzana Yusupa Hazizan Md.Akil Pretreatment of oil palm biomass with ionic liquids: a new approach for fabrication of green composite board. *J. of Cleaner Production*, v. 126, 10 July 2016, pp. 677–685. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.02.138>
- [13] Efremov A.A., Kuznetsova S.A., Balovsyak M.T., Vink V.A., Kuznetsov B.N. *Kompleksnaya pererabotka drevesiny metodom vzryvnogo avtogidroliza* [Integrated wood processing by explosive autohydrolysis]. *Sibirskiy khimicheskii zhurnal* [Siberian Chemical Journal], 1992, no. 6, pp. 36–42.
- [14] Skurydin Yu.G. *Stroenie i svoystva kompozitsionnykh materialov poluchennykh iz otkhodov drevesiny posle vzryvnogo gidroliza* [The structure and properties of composite materials obtained from waste wood after explosive hydrolysis]. *Diss. Sci. (Tech.)*. Barnaul, 2000, p. 135.
- [15] Overend R.P. Fractionation of lignocelluloses by steam aqueous pretreatments. *Philosophical Transactions of the Royal Society A.*, 1987, v. 321, no. 1561, pp. 523–536.
- [16] Startsev O.V., Salin B.N., Skuridin Yu.G., Utemesov R.M., Nasonov A.D. Physical Properties and Molecular Mobility of New Wood Composite Plastic «Thermobalite». *Wood Science and Technology*, 1999, v. 33, no. 1, pp. 73–83.
- [17] Startsev, O.V., Salin B.N., Skurydin Yu.G. Barothermal hydrolysis of wood in presence of mineral acids. *Reports of the Academy of Sciences*, 2000, t. 370, no. 5, pp. 638–641.
- [18] Startsev O.V., Sortyakov E.D., Isupov V.V., Nasonov A.D., Skurydin Yu.G., Kovalenko A.A., Nikishin E.F. *Akusticheskaya spektroskopiya polimernykh kompozitsionnykh materialov, eksponirovannykh v otkrytom kosmose Eksperimental'nye metody v fizike strukturno – neodnorodnykh sred* [Acoustic spectroscopy of polymer composite materials exposed in open space. Experimental methods in the physics of structurally inhomogeneous media.]. Ed. Starcev O.V., Vorov. Barnaul: ASU, 1997, p. 148.
- [19] Isupov V.V., Startsev O.V. *Chislennyye metody v dinamicheskoy mekhanicheskoy spektroskopii polimerov* [Numerical methods in dynamic mechanical spectroscopy of polymers] *Tezisy dokladov Mezhdunarodnoy konferentsii, posvyashchennoy 75-letiyu vydayushchegosya matematika i mekhanika, organizatora nauki akademika Nikolaya Nikolaevicha Yanenko «Matematicheskie modeli i chislennyye metody mekhaniki sploshnykh sred»* [Mathematical models and numerical methods of continuum mechanics]. Ed. Yu.I. Shokin. Novosibirsk: Sibirskoe otdelenie RAN, 1996, pp. 292–293.
- [20] Faytel'son V.A., Tabachnik L.B., Popova L.M., Balitskaya R.A. *Vliyanie sostava smeshannykh otkhodov termoplastov na svoystva vysokonapolnennykh kompozitsiy* [The effect of the composition of mixed waste thermoplastics on the properties of highly filled composites]. *Plasticheskie massy* [Plastics], 1993, v. 3, pp. 34–36.
- [21] Shakhzadyan E.A., Kvachev Yu.P., Papkov V.S. *Temperaturnyye perekhody v drevesine i ee komponentakh* [Temperature transitions in wood and its components]. *Vysokomolekulyarnyye soedineniya* [High-molecular compounds], 1992, t. 34 (A), v. 9, pp. 3–14.

Authors' information

Skurydin Yuriy Gennad'evich — Cand. Sci. (Tech.), Associate Professor of the Department of Computing Engineering and Electronics Altai State University, skur@rambler.ru

Skurydina Elena Mikhaylovna — Cand. Sci. (Tech.), Associate Professor of the Department of Information Technologies Altai State Pedagogical University, skudem@rambler.ru

Received 06.02.2020.

Accepted for publication 25.03.2020.