

кількість міжмолекулярних водневих зв'язків, то очевидно, і збільшується когезійна і адгезійна міцність під час експлуатації клейових з'єднань.

Література

1. Чудинов Б.С. Вода в древесине / Б.С. Чудинов. – Новосибирск : Изд-во "Наука", 1984. – 267 с.
2. Фрейдин А.С. Прочность и долговечность клеевых соединений древесины. А.С. Фрейдин. – М. : Изд-во "Химия", 1981. – 270 с.
3. Гупало О.П. Высокомолекулярні сполуки / О.П. Гупало, Н.М. Ваганюк. – К. : Вид-во НМК ВО, 1993. – 243 с.
4. Химическая энциклопедия словарь. – М. : Изд-во "Советская энциклопедия", 1990. – Т. 1. – 623 с.
5. Химическая энциклопедия словарь. – М. : Изд-во "Советская энциклопедия", 1990. – Т. 2. – 671 с.
6. Энциклопедия полимеров. – М. : Изд-во "Советская энциклопедия", 1972. – Т. 1. – 1224 с.
7. Kubler H. Schwindn und Quelleb des Holzes Kalte / H. Kubler. – Holz Roh-Werkstoff, 1962 a, Bd 20. – S. 364-368.

Кишинецький Б.Я., Салапак Л.В. Влияние температуры на механизм формирования и разрушения термопластических клеевых соединений древесины

Рассмотрен механизм формирования та разрушения термопластических поливинилацетатных клеевых соединений древесины в зависимости от изменения температуры. Выдвинуты теоретические предположения относительно влияния плюсовых и минусовых температур на смену прочности и долговечность термопластических клеевых соединений древесины.

Kshyvetsky B. Ya., Salapak L. V. The influence of temperature on the mechanism of formation and destruction of thermoplastic adhesive jointing in wood

The article describes the mechanism of formation and destruction of thermoplastic polyvinyl acetate-based adhesive jointing in wood depending on temperature variation. Theoretical assumptions have been made as to the effect of above- and below-zero temperatures on strength change and durability of thermoplastic adhesive jointing in wood.

УДК 674.093.26 *Аснір. Д.В. Тимик; ст. викл. Г.В. Ноценко, канд. хім. наук – НЛТУ України, м. Львів*

ХІМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ОСНОВНИХ КОМПОНЕНТІВ ДЕРЕВИНИ ПІД ЧАС ХІМІЧНОГО МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ ЛУЩЕНОГО ШПОНУ ПЕРЕД СКЛЕЮВАННЯМ

Теоретично досліджено вплив модифікування поверхні лушеного шпону на процес склеювання фанери. Спрогнозовано можливість утворення додаткових реакційних груп на поверхні деревини під час модифікування вибраними речовинами.

Ключові слова: адгезія, поверхня деревини, хімічне модифікування, целюлоза, геміцелюлоза, лігнін, екстрактивні речовини, оцтова кислота, пероксид водню, алюміній сульфат, натрій карбонат.

Актуальність теми. Хімічне модифікування деревини надзвичайно ефективний метод удосконалення властивостей деревини, таких як розмірна стабільність, біологічна стійкість та ін. Загалом, така модифікація досягається в гетерогенних умовах і включає рідко-тверді фазні реакції. Такі реакції потребують надлишку хімічних реагентів, тому що ефективність такої

реакції є порівняно низькою. Оброблення також часто потребує високої температури та спеціальних дорогих стійких до корозії реакторів. Через це собівартість хімічно-модифікованої деревини дуже висока, тому її комерційне виробництво є обмеженим.

Поверхнєве модифікування деревини – спосіб вдосконалення деревини, в якому обробляється тільки поверхня. Інші частини деревини залишаються не модифікованими і зберігають свої властивості. Звичайно, для модифікування лише поверхні деревини потрібно набагато менше модифікатора, порівняно з масовим модифікуванням. Це дає змогу скоротити кількість реактиву, необхідного для поверхнєвого модифікування, таким чином зменшуючи витрати на обробку. Отже, дедалі актуальнішим постає питання можливості покращення якості склеювання фанери хімічним модифікуванням поверхні шпону.

Тому актуальними є дослідження, спрямовані на пошук нових речовин для модифікування поверхні лушеного шпону. Вирішення проблеми має забезпечити досягнення потрібної міцності готового продукту, виготовленого з поверхнєво модифікованого шпону за зменшеної витрати клею, та значної економії енергоресурсів. Однак немає задовільних пояснень, в який спосіб впливають модифікувальні речовини на поверхню деревини. Відповідно до цього, ми взяли за мету оглянути хімічні властивості вибраних модифікувальних речовин і виокремити ті з них, які можуть спричинити збільшення адгезії клею до деревини.

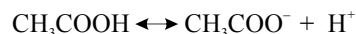
Теоретичні дослідження. Важливими факторами, що обумовлюють адгезію клею до поверхні деревини, є здатність до Ван-дер-Вальсової взаємодії, утворення водневих і ковалентних зв'язків між молекулами клею і деревини [1]. Відповідно, підвищення адгезії мають спричинити ті хімічні перетворення компонентів деревини, що ведуть до збільшення кількості полярних груп, здатних як до утворення водневих, так і ковалентних зв'язків з молекулами клею. Таким чином, хімічним модифікатором деревини може бути будь-яка речовина, здатна до зміни надмолекулярної чи хімічної структури компонентів деревини. Як модифікатори використовують окисники, відновники, кислоти, луги, солі, а також деякі розчинники, що характеризуються здатністю до часткового розчинення чи пластифікування складників деревної тканини.

Аналіз літературних джерел та попередньо проведені пошукові дослідження [2-5] дозволили вибрати такі речовини для модифікування лушеного шпону: оцтова кислота (CH_3COOH), пероксид водню (H_2O_2), алюміній сульфат ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) і натрій карбонат (Na_2CO_3). Однією з основних умов вибору хімічних модифікаторів була їх нетоксичність, невисока вартість, доступність, водорозчинність та стійкість при зберіганні. Відомо, що целюлоза – основний компонент деревини має високовпорядковану надмолекулярну будову, адже ступінь кристалічності целюлози деревини становить 60-90 % за різними даними [6].

Водні розчини лугів, кислот чи інших полярних речовин здатні руйнувати водневі зв'язки між молекулами целюлози. Оброблення поверхні зразків деревини цими речовинами приводить до змін у розташуванні молекул на по-

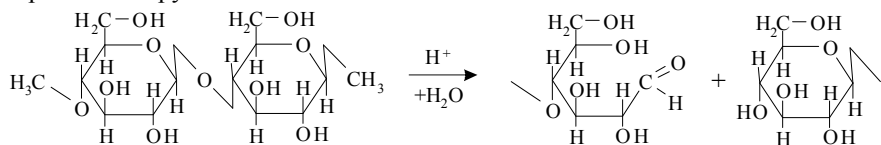
верхні зразка, зокрема до розвпорядкування їх укладки і збільшення аморфних областей у целюлозних фібрилах [7, 8]. Зрозуміло, що внаслідок розвпорядкування надмолекулярної будови целюлози збільшується кількість активних гідроксильних груп, які вже не задіяні на утворення системи водневих зв'язків між молекулами целюлози і можуть утворювати водневі зв'язки з молекулами адгезиву. Однак, під час хімічного модифікування поверхні деревини змінюється не лише надмолекулярна будова компонентів деревини, а й їх хімічна будова.

У випадку оброблення поверхні деревини розчинами кислот найбільший вплив на компоненти деревини справляють власне йони Гідрогену – H^+ , які утворюються при дисоціації кислот. Оцтова кислота у водному розчині дисоціює за схемою

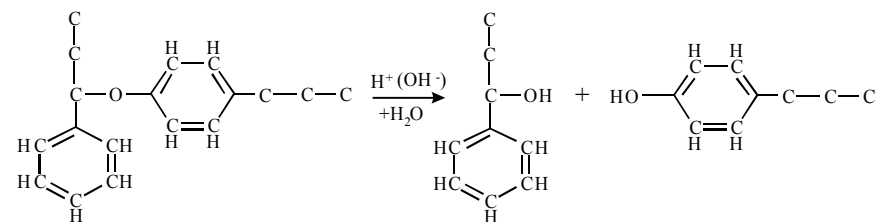


Однак, у випадку оцтової кислоти йонів гідрогену утворюється незначна кількість, оскільки константа дисоціації оцтової кислоти за 25°C дорівнює $1,754 \cdot 10^{-5}$ [9]. Тому при обробці зразка оцтовою кислотою, навряд чи можна очікувати значних змін будови фібрил целюлози, проте, навіть незначної зміни будови може бути достатньо для істотної зміни поверхневих властивостей деревини.

Відомо, що процеси, які призводять до активування поверхні деревини – гідроліз простих ефірних зв'язків лігніну, окиснення компонентів деревини, відбуваються швидше у кислому та лужному середовищі і повільніше – в нейтральному. Гідроліз целюлози в лужному середовищі відбувається дуже повільно [10]. Під час реакції гідролізу целюлози відбувається зменшення ступеня полімеризації, внаслідок чого додатково з'являється реакційно здатна карбонільна група за схемою:



При обробці навіть слабкими кислотами геміцелюлози деревини також зазнають гідролізу за схемою, аналогічною до наведеної вище схеми гідролізу целюлози. На відміну від целюлози, лігнін зазнає гідролізу як у лужному, так і в кислому середовищі [7]. При гідролізі лігніну зменшується ступінь полімеризації і додатково з'являються реакційно здатні (-OH) групи за схемою:

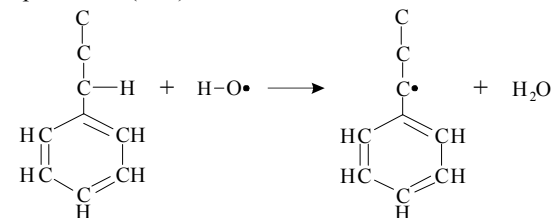


Зовсім інший механізм перебігу реакції можливий під час модифікування поверхні шпону розчином пероксиду водню. Відомо, що пероксид водню схильний до радикальних реакцій. Навіть за звичайних умов пероксид водню розкладається на два радикали [11] за схемою:

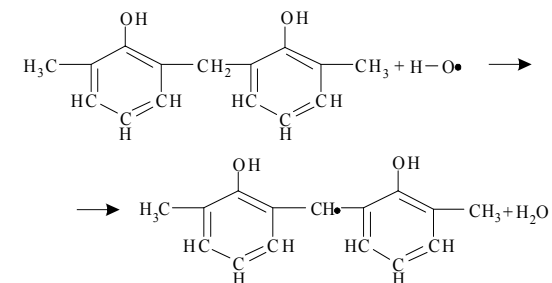


Такі радикали є надзвичайно хімічно активними. Тому можна припустити що реагуючи з різними структурними елементами як деревини [12, 13] так і смоли, вони проковують утворення нових радикалів за схемами:

- взаємодія радикалів ($\cdot OH$) з лігніном:



- взаємодія радикалів (OH) із структурними елементами смоли:



Однак, можливою є також взаємодія радикалів двох макромолекул між собою з утворенням (C-C) та (C-O-C) зв'язків [14]. Варто зазначити, що утворені (C-C) та (C-O-C) зв'язки міцніше утримують макромолекули ніж водневі зв'язки чи міжмолекулярна взаємодія. Однак, зшиватися між собою за наведеною схемою можуть не тільки макромолекули компонентів деревини та макромолекули клею, а навіть дві макромолекули компонентів деревини між собою.

Ефективними активаторами поверхні деревини є солі алюмінію [15]. Така дія солей алюмінію обумовлена схильністю утворювати комплекси з оксигеновмісними органічними речовинами: спиртами, альдегідами, кетонами, кислотами. Один йон Al^{3+} може координувати до шести молекул води чи органічних молекул. В утворенні таких комплексів беруть участь карбоксильні групи смоляних кислот, пектинів, гідроксильні групи целюлози, геміцелюлози, лігніну, фенолоформальдегідного чи сечовиноформальдегідного клею, зважаючи на здатність йонів алюмінію утворювати комплексні сполуки з вуглеводами [16] (рис).

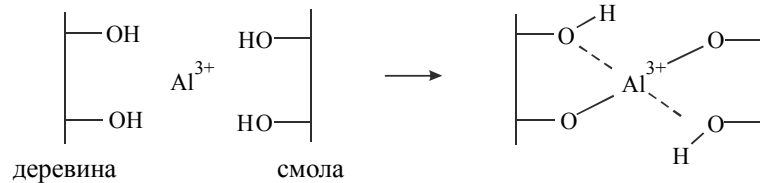


Рис. Схема координування йонами алюмінію гідроксильних груп компонентів деревини та смоли

Кислі екстрактивні речовини деревини реагують з натрій карбонатом, утворюючи солі. Це зменшує концентрацію натрій карбонату у розчині і відповідно послаблюючи його вплив на інші компоненти деревини. Разом з цим, утворені солі є значно полярнішими, ніж екстрактивні речовини, з яких вони утворилися і, відповідно, не перешкоджають формуванню адгезійного з'єднання. Утворені солі смоляних кислот є полярнішими і гідрофільнішими речовинами, ніж вихідні смоляні кислоти, внаслідок чого не перешкоджають утворенню міцного клейового шва.

Хоча, за нормальних умов більшість з описаних взаємодій відбувається досить повільно, однак, відомо, що навіть мікрокількості сполук нанесених на поверхню деревини можуть приводити до значної зміни її поверхневих властивостей [17].

Висновки:

1. Внаслідок оброблення поверхні деревини полярною речовиною водневі зв'язки між молекулами целюлози руйнуються і відбувається розвпорядкування укладки молекул целюлози. Збільшується кількість активних гідроксильних груп, які можуть утворювати водневі зв'язки з молекулами клею, що відповідно призводить до зростання міцності клейового з'єднання.
2. Оброблення поверхні деревини пероксидом водню спричиняє реакції за радикальним механізмом, що ведуть до зшивання молекул деревини і клею ковалентними зв'язками.
3. Оброблення деревини водними розчинами кислот і лугів спричиняє гідроліз основних компонентів деревини і вивільнення гідроксильних і карбонільних груп.
4. Йони алюмінію з'єднують молекули клею і деревини завдяки здатності координувати їх гідроксильні групи.

Література

1. Charles R. Frihart Wood Adhesion and Adhesives / R. Charles // Handbook of wood chemistry and wood composites. – Boca Raton, Fla. : CRC Press, 2005. – P. 215-278.
2. Патент на винахід № 27036, Україна, МПК В 27 N 3/00. Спосіб виготовлення фанери / П.А. Бехта, Н.С. Бехта, Д.В. Тимик; власник Національний лісотехнічний університет України. – Номер заявки у 2007 06897; заявл. 19.06.2007; опубл. 10.10.2007, Бюл. № 16.
3. Патент на винахід № 27066, Україна, МПК В 27 N 3/00. Спосіб виготовлення фанери / П.А. Бехта, Н.С. Бехта, Д.В. Тимик; власник Національний лісотехнічний університет України. – Номер заявки у 2007 06897; заявл. 19.06.2007; опубл. 10.10.2007, Бюл. № 16.
4. Патент на винахід № 28745, Україна, МПК В 27 N 3/00. Спосіб виготовлення фанери / П.А. Бехта, Н.С. Бехта, Д.В. Тимик; власник Національний лісотехнічний університет України. – Номер заявки у 2007 07413; заявл. 02.07.2007; опубл. 25.12.2007, Бюл. № 21.

5. Патент на винахід № 28773, Україна, МПК В 27 N 3/00. Спосіб виготовлення фанери / П.А. Бехта, Н.С. Бехта, Д.В. Тимик; власник Національний лісотехнічний університет України. – Номер заявки у 2007 08005; заявл. 16.07.2007; опубл. 25.12.2007, Бюл. № 21.
6. Богомолов Б.Д. Химия древесины и основы высокомолекулярных соединений / Б.Д. Богомолов. – М. : Изд-во "Лесн. пром-сть", 1973. – 400 с.
7. Гулало О.П. Химия древесины : навч. посібн. / О.П. Гулало. – К. : Вид-во НМКВО, 1993. – 244 с.
8. Xiang Q. Heterogeneous aspects of Acid hydrolysis of alpha-cellulose / Q. Xiang, Y.Y. Lee, P.O. Pettersson, R.W. Torget // Appl. Biochem Biotechnol. – 2003. – Vol. 105-108. – P. 505-514.
9. Краткий справочник физико-химических величин / за ред. К.П. Мищенко, А.А. Равдель. Л. Химия, 1974. – 200 с.
10. Ivars Pavasars, Jessika Hagberg, Hans Borén and Bert Allard Alkaline Degradation of Cellulose: Mechanisms and Kinetics // Journal of polymers and the environment. – 2009. – Vol. 11, № 2. – Pp. 39-47.
11. Petigara B.R. Mechanisms of hydrogen peroxide decomposition in soils / B.R. Petigara, N.V. Blough, A.C. Mignerey // Environ Sci Technol. 2002. – Vol. 36, № 4. – P. 639-645.
12. Annie Ng. Oxidative cross-linking of corn bran hemicellulose: formation of ferulic acid dehydrodimers Carbohydrate Research / Ng. Annie, Rod N. Greenshields, Keith W. Waldron. – 1997. – Vol. 303, № 4. – P. 459-462.
13. Omori S. The reactions of alkaline hydrogen peroxide with lignin model dimers / S. Omori, C.W. Dence // Wood science and technology 1981. – Vol. 15, № 1. – P. 67-79.
14. Orza R.A. Mechanism for Peroxide Cross-Linking of EPDM Rubber from MAS 13C NMR Spectroscopy / R.A. Orza, P. C. M.M. Magusin, V.M. Litvinov, M. van Duin and M.A.J. Michels // Macromolecules. – 2009. – Vol. 42, № 22. – P. 8914-8924.
15. Chemistry of aluminium, gallium, indium, and thallium A.J. Downs, Blackie Academic and Professional, Glasgow, 1993, 526 p.
16. Champmartin D. Complexes of aluminium (III) with glucose-6-phosphate in aqueous solutions / D. Champmartin, P. Rubini, A. Lakatos, T. Kiss // J. Inorg Biochem. – 2001. – Vol. 84, № 1-2. – P. 13-21.
17. Jerzy Pawlicki. Bezklejowe aktywowane laczenie drewna. – Warszawa, SGGW, 2000, 154 p.

Тимик Д.В., Ноценко Г.В. Химические преобразования основных компонентов древесины при химическом модифицировании поверхности лущеного шпона перед склеиванием

Теоретически исследовано влияние модифицирования поверхности лущеного шпона на процесс склеивания фанеры. Спрогнозирована возможность образования дополнительных реакционных групп на поверхности древесины при модифицировании избранными веществами.

Ключевые слова: адгезия, поверхность древесины, химическое модифицирование, целлюлоза, гemicеллюлоза, лигнин, экстрактивные вещества, уксусная кислота, пероксид водорода, алюминий сульфат, натрий карбонат.

Тумук Д.В., Нощенко Г.В. Chemical changes of main wood constituents upon chemical modification of rotary-cut veneer surface for gluing

The effect of modification of rotary-cut veneer surface on gluing process was theoretically researched. The possibility of additional active functional groups formation on wood surface upon modification by chosen substances was predicted.

Keywords: adhesion, wood surface, chemical modification, cellulose, hemicellulose, lignin, extractives, acetic acid, hydrogen peroxide, aluminium sulfate, sodium carbonate.