

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего образования

«Алтайский государственный университет»

Химический факультет

Кафедра органической химии

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ  
НА ОСНОВЕ КАВИТИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ СВЯЗУЮЩИХ**

выпускная квалификационная работа

(дипломная работа)

Выполнила студентка  
5 курса, 632 группы

\_\_\_\_\_  
(подпись)

Евгения Алексеевна Попова

Научный руководитель:  
кандидат хим. наук, доцент

\_\_\_\_\_  
И.Б. Катраков

(подпись)

Допустить к защите  
Зав. кафедрой, доктор хим. наук,  
профессор

\_\_\_\_\_  
Н.Г. Базарнова

(подпись)

\_\_\_\_\_  
(дата)

Председатель ГАК  
доктор хим. наук, доцент

\_\_\_\_\_  
В.И. Коньшин

(подпись)

Работа защищена \_\_\_\_\_  
(дата)

Оценка \_\_\_\_\_

Барнаул 2018

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

«Алтайский государственный университет»

Химический факультет

Кафедра органической химии

УТВЕРЖДАЮ

УТВЕРЖДАЮ

Декан химического факультета

Заведующая кафедрой органической

доктор хим. наук, профессор

химии, доктор хим. наук, профессор

\_\_\_\_\_ Н. Г. Базарнова

\_\_\_\_\_ Н. Г. Базарнова

" \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2018 г.

" \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2018 г.

ЗАДАНИЕ

на выпускную квалификационную работу студентки Е.А. Поповой

Тема работы: **«Композиционные плитные материалы на основе**

**кавитированной древесины и магниезиальных связующих»**

(утверждена на заседании Ученого Совета ХФ от \_\_\_\_\_ № \_\_\_\_\_).

Срок сдачи студентом дипломной работы " \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2018 г.

Содержание дипломной работы:

- 1) Литературный обзор по теме исследования.
- 2) Кавитация древесины сосны и изучение ее состава.
- 3) Получение плитных материалов.
- 4) Изучение физико-механических свойств плитных материалов на основе древесины сосны, подвергнутой кавитационной обработке с добавкой магниезиального связующего в разных соотношениях и их сравнение со свойствами плитных материалов без связующего.
- 5) Изучение влияния условий формования на физико-механические свойства плитных материалов на основе древесины сосны подвергнутой кавитационной обработке с добавкой магниезиального связующего.
- 6) На основании полученных данных провести обсуждение и обобщить результаты.

Дата выдачи задания \_\_\_\_\_

Научный руководитель \_\_\_\_\_

Студент \_\_\_\_\_

## Реферат

Выпускная квалификационная работа, 54 стр., 17 рис., 3 таблицы, 38 литературных источников.

РАСТИТЕЛЬНОЕ СЫРЬЕ, ДРЕСЕСИНА, МАГНЕЗИАЛЬНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ, КАВИТАЦИЯ, ПЛИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ДРЕВЕСНЫЕ ПРЕСС-МАССЫ, ДРЕВЕСНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПРЕССОВАНИЕ

Объектом работы являются плитные материалы, изготовленные из кавитированной древесины сосны с магниезиальным связующим в различных условиях.

Цель работы – получение плитных материалов на основе древесины сосны, подвергнутой кавитационной предобработке, и магниезиальных связующих, а также определение их физико-механических свойств и изучение влияния условий прессования на эти свойства.

В процессе работы были получены плитные материалы и изучены их физико-механические свойства. Физико-механические свойства полученных образцов соответствуют требованиям евростандартов, имеют высокие прочностные и гидрофобные характеристики.

Полученные плитные материалы могут использоваться в качестве конструкционных материалов, устройств перегородок, полов, заготовок мебели.

## **Paper**

Graduation qualification work, 54 pages, 17 illustrations, 3 tables, 38 the references.

PLANT MATERIAL, WOOD, MAGNESIAN BINDER, CAVITATION, PLATE MATERIALS, PRESS-MASS MATERIALS, WOOD COMPOSITE MATERIALS, PRESSING

The object of work are board materials made of cavitated pine wood with a magnesian binder in various conditions.

The purpose of the given degree work is the production of board materials based on pine wood subjected to cavitation pretreatment, and a magnesian binder, as well as the determination of their physico-mechanical properties and the study of the effect of pressing conditions on these properties.

During the work wood plate materials were obtained and their physical and mechanical properties were studied. The physical and mechanical properties of the samples obtained correspond to the requirements of European standards, have high strength and hydrophobic characteristics.

Obtained board materials can be used as structural materials, partitioning devices, floors, furniture blanks.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	8
1 Общая характеристика древесины и плитных материалов .....	11
1.1 Химические свойства древесины .....	11
1.2 Физические свойства древесины.....	12
1.3 Древесные композиционные материалы .....	14
1.4 Связующие в производстве древесноволокнистых и древесностружечных плит .....	16
1.4.1 Виды связующих.....	16
1.4.2 Магнезиальные вяжущие .....	19
1.5 Кавитационная обработка древесины.....	20
1.5.1 Сущность явления кавитационной обработки древесины.....	20
1.5.2 Стадии развития кавитации .....	22
2 Получение и определение физико-механических свойств плитных материалов .....	24
2.1 Кавитационная предобработка лигноуглеводного материала .....	24
2.2 Определение химического состава исходного и кавитированного сырья .....	24
2.2.1 Определение легкогидролизуемых полисахаридов .....	24
2.2.2 Определение трудногидролизуемых полисахаридов.....	25
2.2.3 Определение лигнина по Комарову .....	26
2.2.4 Определение целлюлозы .....	27
2.3 Получение плитных материалов .....	27
2.3.1 Приготовление пресс-массы .....	28
2.3.2 Процесс горячего прессования .....	28

2.4	Определение физико-механических свойств плитных материалов .....	30
2.4.1	Определение прочности на изгиб.....	30
2.4.2	Определение плотности .....	31
2.4.3	Определение водопоглощения и разбухания в воде по толщине .	32
2.5	Техника безопасности.....	32
2.5.1	Общие положения .....	32
2.5.2	Работа с электроприборами .....	33
2.5.3	Работа на вихревом теплогенераторе.....	33
2.5.4	Работа на гидравлическом прессе .....	34
2.5.5	Техника безопасности при работе с веществами, используемыми в работе .....	34
3	Влияние соотношения связующего и наполнителя, условия формования на физико-механические свойства плит .....	36
3.1	Изучение влияния кавитационного воздействия и содержания связующего на физико-механические характеристики плитных материалов .....	36
3.2	Влияние условий формования на физико-механические характеристики плитных материалов .....	40
3.2.1	Влияние продолжительности и температуры прессования.....	40
3.2.2	Влияние температуры прессования на физико-механические характеристики плитных материалов .....	43
3.3	Химические превращения основных компонентов при получении плитных материалов .....	47
3.3.1	Процессы, происходящие с древесиной при получении плитных материалов.....	47

3.3.2 Процессы, происходящие со связующим при получении плитных материалов.....	49
Заключение .....	51
Список используемой литературы .....	52

## **ВВЕДЕНИЕ**

Производство древесных композиционных материалов является сравнительно новой и динамично развивающейся отраслью химической переработки древесины. Возникла эта отрасль в связи с дефицитом и ростом стоимости лесоматериалов, а также стремлением максимально использовать отходы древесины. Наравне с другими мероприятиями по сокращению отходов переработки древесины начались работы, в первую очередь за рубежом, по получению из древесных отходов полноценных заменителей древесины. Необходимой предпосылкой для широкомасштабного промышленного освоения процессов производства древесных композиционных материалов (плит и пластиков) явилось развитие химии вообще и химии древесины и синтетических полимеров в особенности.

Одной из задач совершенствования плитного производства является создание экологически чистых технологий, требующих эффективное воздействие на процессы сокращения количества отходов в источнике их образования.

Существующие методы химической переработки древесины во многом несовершенны. Большинство из них использует только целлюлозу, превращая тем самым в отходы такие компоненты, как гемицеллюлозы и лигнин. Подобным образом обрабатывается высокосортная древесина, не говоря о многочисленных отходах, образующихся при вырубке и транспортировке леса.

Вовлечение же веток и сучьев в производство плитных материалов способствует рациональному использованию древесного сырья. С вводом качественных связующих материалов снижается требование к армирующим материалам (наполнителям).

На сегодняшний день существуют производства, которые позволяют перерабатывать весь биокомплекс древесины, например, производство древесностружечных и древесноволокнистых плит. В данном случае



древесная щепа или мука перемешивается с синтетической смолой (фенолоформальдегидной, мочевиноформальдегидной и др.). Получаемые изделия с течением времени выделяются в атмосферу такие токсичные соединения, как формальдегид, фенол и др. [1–3].

Для улучшения свойств древесины используют различные добавки. В этом случае происходит химическое взаимодействие функциональных групп на поверхности древесины с реагентами. Древесина обладает развитой морфологической поверхностью, но проникновение реагента внутрь волокна затруднено. Для преодоления этого необходимо разрушить клеточную структуру древесины, по возможности не разрушая компоненты до газообразных веществ.

Также, на сегодняшний день, очень остро стоит проблема экологической безопасности композиционных материалов. В целях минимизации эмиссии вредных веществ из плит, как в процессе изготовления, так и особенно в процессе эксплуатации в виде изделий в рецептуре связующих вводят модифицирующие добавки, уменьшают количество связующего.

В настоящее время ассортимент связующих для получения композиционных материалов в России невелик и, в основном, ограничивается терморезактивными резольными феноло-, мочевино-, карбамидо-, меламиноформальдегидными и эпоксидными смолами [1].

Поэтому существует необходимость в получении новых связующих на основе биомассы растительных материалов, позволяющая более эффективно использовать отходы и снизить токсичность получаемых материалов [3].

Проблемы получения плитных материалов на основе растительного сырья без использования синтетических связующих веществ издавна привлекала внимание исследователей.

Целью работы является: литературный обзор на тему исследования, получение композиционных плитных материалов из древесины сосны,

подвергнутой кавитационной предобработке, на основе магнезиального связующего, изучение их физико-механических свойств и влияние условий прессования на эти свойства. Для достижения цели работы поставлены следующие задачи:

1. Проведение кавитационной обработки исходного сырья;
2. Получение композиционных плитных материалов на основе кавитированной древесины сосны и магнезиального связующего и определение их физико-механических свойств;
3. Изучение влияния продолжительности прессования на физико-механические свойств полученных плитных материалов;
4. Изучение влияния температуры прессования на физико-механические характеристики полученных плитных материалов.

Работа выполнена на кафедре органической химии Алтайского государственного университета.

# 1 ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДРЕВЕСИНЫ И ПЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

## 1.1 Химические свойства древесины

Древесина – продукт биологического происхождения, представляет собой сложный комплекс, состоящий из клеток. Клеточные стенки состоят из органических соединений – углеводная, ароматическая части и экстрактивные вещества, но данные вещества не являются составной частью клеточной стенки, а только пропитывают ее, также они содержатся в полостях клеток и в межклеточных пространствах. Данные вещества экстрагируются из клеток нейтральными растворителями.

Углеводная часть древесины состоит из гидролизующихся кислотами полисахаридов. В лиственной древесине их содержится около 80 %, в хвойной – 70 %. В углеводную часть входят целлюлоза и гемицеллюлозы. Всю углеводную часть древесины называют холоцеллюлозой, которую можно выделить из древесины обработкой окислителями.

Углеводную (гидролизуюмую) часть также можно подразделить на трудногидролизуемые и легкогидролизуемые вещества.

Трудногидролизуемое вещество – целлюлоза, гидролизуеться только при действии концентрированных кислот, в результате получается *D*-глюкоза.

Легкогидролизуемые вещества – гемицеллюлозы, которые гидролизуются при действии разбавленных кислот, в результате реакции гидролиза получаются моносахариды – пентозы, гексозы и гексуроновые кислоты. Данное разделение в литературе считается весьма условным. К ароматической части относятся негидролизуемые вещества, такие как лигнин [7].

В древесине помимо органических соединений присутствуют также и минеральные вещества, которые при сжигании и прокаливании остатка от сжигания дают золу.

Химический состав древесины различных пород неодинаков. Так, в хвойных породах содержится 27–28 % лигнина, 20–25 % гемицеллюлоз, 13–18 % гексозанов и 8–12 % пентозанов. В частности, изучаемая нами древесина сосны содержит 0,20 % золы от сжигания остатка, 51,9 % целлюлозы, 28,2 % лигнина, 11,2 % пентозанов, 7,1 % маннанов, 1,5 % галактанов и не содержит уроновых кислот, а также веществ, экстрагируемых горячей водой – 2,6 %, а экстрагируемых этиловым эфиром – 4,1 % [3].

## **1.2 Физические свойства древесины**

К основным физическим свойствам древесины относят:

- внешний вид (цвет, блеск, текстура и запах);
- отношение к влаге (влажность, водопоглощение, влагопроводность, усушка, разбухание, коробление, а также растрескивание), средняя влажность древесины сосны обыкновенной в свежесрубленном состоянии – 88 %, сосны кедровой сибирской и сосны корейской – 92 % [3];
- плотность и проницаемость – способность древесины пропускать жидкости и газы под давлением, которая зависит от направления действия (вдоль или поперек волокон), плотность сосны обыкновенной в абсолютно сухом состоянии – 480 кг/м<sup>3</sup>, базисная – 415 кг/м<sup>3</sup>, сосны кедровой сибирской и корейской – 405 кг/м<sup>3</sup> и 360 кг/м<sup>3</sup> соответственно [3];
- теплопроводность;
- акустические (звукопроводность, звукоизоляционные и резонансные свойства);
- электрические свойства – электропроводность и электрическая прочность.

Электропроводность древесины обратно пропорциональна ее электрическому сопротивлению, зависит от породы, направления прохождения тока, влажности и температуры. Например, удельное объемное

сопротивление для сосны поперек волокон составляет  $2,3 \cdot 10^{15}$  Ом·см, а вдоль волокон –  $1,8 \cdot 10^{15}$  Ом·см [5].

Способность древесины сопротивляться воздействию внешних механических усилий характеризует ее механические свойства, в число которых входят:

- прочность – способность сопротивляться разрушению от механических усилий;
- жесткость – способность сопротивляться образованию деформаций;
- твердость – способность сопротивляться проникновению другого, более твердого тела, торцевая твердость сосны обыкновенной –  $28,4 \text{ Н/мм}^2$ , радиальная –  $22,5 \text{ Н/мм}^2$ , тангенциальная  $23,2 \text{ Н/мм}^2$ , для сосны кедровой сибирской и корейской –  $21,6 \text{ Н/мм}^2$ ,  $14,8 \text{ Н/мм}^2$ ,  $15,4 \text{ Н/мм}^2$  соответственно [7-10];
- ударная вязкость – способность поглощать работу без разрушения при ударе.

Например, для сосны предел прочности при растяжении вдоль волокон при влажности 12 % –  $103,5 \text{ МПа}$ , предел растяжения поперек волокон в радиальном направлении –  $5,2 \text{ МПа}$ , в тангентальном направлении –  $3,3 \text{ МПа}$ .

Важным показателем основных свойств древесины, как конструкционного материала, служит прочность при сжатии вдоль волокон, для сосны данный показатель при влажности 12% –  $48,5 \text{ МПа}$ . Предел прочности сосны при сдвиге вдоль волокон при влажности 12% в радиальном направлении –  $7,5 \text{ МПа}$ , а в тангентальном –  $7,3 \text{ МПа}$ .

Показатель торцевой твердости для сосны при влажности 12 % –  $28,5 \text{ МПа}$ , радиальной твердости –  $24,0 \text{ МПа}$ , тангентальной –  $25,0 \text{ МПа}$  [1].

Древесина сосны – прямослойная, достаточно прочная, смолистая. Обладает значительной стойкостью против гниения. Также обладает высокими физико-механическими свойствами (особенно из районов европейской части России). Благодаря свойствам древесины, широкому

распространению и доступности является основной из хвойных пород. Внешние признаки – ядровая порода со смоляными ходами (сосредоточены главным образом в поздней древесине). Заболонь желтовато-белого цвета, ядро от розового до буро-красного цвета. Годичные слои хорошо видны на всех разрезах с довольно резким переходом от ранней древесины к поздней. Сердцевинные лучи не видны. Имеет только мутовчатые сучки. Применяется в промышленном, жилищном, железнодорожном и сельскохозяйственном строительстве; широко используется в мосто-, судо-, вагоно-, обороностроении, сельскохозяйственном машиностроении; в столярно-мебельном производстве, производстве строительных деталей [8].

Основные преимущества древесины как материала: самовосстанавливаемость ресурсов, экологическая безопасность применения, высокая прочность, атмосферостойкость, химическая стойкость, небольшая плотность, невысокая теплопроводность и небольшой коэффициент линейного расширения, легкая обрабатываемость, возможность использования промышленных отходов, в том числе и производства плитных материалов на их основе. Древесину характеризуют такие особенности, как анизотропность (разнородность свойств в направлении вдоль или поперек волокон), гигроскопичность, легкая загниваемость и возгораемость при определенных условиях, наличие пороков строения [3].

Исходя из вышеперечисленных характеристик, можно сделать вывод о том, что древесина является подходящим материалом для создания древесных композиционных, плитных материалов.

### **1.3 Древесные композиционные материалы**

Композиционными материалами называются материалы, состоящие из двух или более взаимно нерастворимых компонентов (фаз), имеющих между собой границу раздела. В большинстве композитов (за исключением слоистых) компоненты можно разделить на матрицу (или связующее) и включённые в неё армирующие элементы (или наполнители). В композитах

конструкционного назначения армирующие элементы обычно обеспечивают необходимые механические характеристики материала (прочность, жёсткость и т. д.), а матрица обеспечивает совместную работу армирующих элементов и защиту их от механических повреждений и агрессивной химической среды. Взаимодействие на границе раздела фаз приводит к образованию межфазного слоя, придающего материалу новые свойства при сохранении индивидуальности каждого компонента. Свойства композиционных материалов в значительной степени зависят от прочности адгезионной связи, возникающей между приведенными в контакт разнородными поверхностями. Характер этих связей может быть различным, при этом решающая роль принадлежит межмолекулярным взаимодействиям на границе раздела фаз.

Древесные композиционные материалы (ДКМ) – это материалы, содержащие в качестве армирующего наполнителя древесину. Древесина – продукт жизнедеятельности живого организма – дерева, имеет сложный химический состав и анатомическое строение. Это – пористый субстрат, состоящий из органических, в основном высокомолекулярных веществ, с большим разнообразием функциональных групп. Поэтому задача любой технологии получения ДКМ – использовать особенности этого активного наполнителя.

Другим важным компонентом ДКМ является связующее вещество; наравне с ним используются пластифицирующие, отверждающие, модифицирующие и другие добавки. Комбинируя объемное содержание компонентов, применяя технологические режимы их совмещения, используя химические свойства компонентов, получают ДКМ с требуемыми эксплуатационными характеристиками [7].

Древесный наполнитель придаёт высокую прочность материалу, воспринимая механические нагрузки, связующее придает стабильность древесине при сорбции и десорбции, заполняя её поры и пустоты, и является звеном, скрепляющим древесные частицы.

В зависимости от структуры наполнителя ДКМ разделяют на три группы:

1. Древесные композиционные материалы, наполненные дискретными частицами – древесным волокном, стружкой, дробленкой, опилками, корой и другими. Эта группа ДКМ является самой распространенной и включает древесностружечные, древесноволокнистые плиты, древесные прессовочные массы (пресс-массы), различные древесно-минеральные материалы;

2. Древесные композиционные материалы, приготовленные с использованием в качестве наполнителя тонких листов (древесного шпона толщиной 0,55–1,5 мм) и в качестве связующего синтетических смол. После высокотемпературного прессования получают древеснослоистый пластик;

3. Древесные композиционные материалы, изготовленные на основе цельной (массивной) древесины с предварительной ее пропиткой модификатором. Полученный материал называют модифицированной древесиной. Модифицирование-это процесс направленного изменения природных свойств древесины с целью расширения сфер её применения. Сочетание механического уплотнения древесины с одновременным нагревом (прессование) и различными физико-химическими методами модифицирования (пропитка минеральными маслами, ацелирование, модифицирование формальдегидом, карбонидом, аммиаком, различными олигомерами и т.д.) позволяет получать материалы с высокими механическими и эксплуатационными свойствами и повышенной формостабильностью.

## **1.4 Связующие в производстве древесноволокнистых и древесностружечных плит**

### ***1.4.1 Виды связующих***

В зависимости от природы связующего вещества древесные композиционные материалы разделяют на три группы:



1. Материалы, изготавливаемые с применением неорганических вяжущих веществ. К этой группе связующих относятся клинкерный цемент, гипс, магнезиальные вяжущие вещества; их используют для производства таких материалов, как арболит, цементно-стружечные плиты, опилкобетон, фибролит и многие другие. Все эти материалы используются в строительстве;

2. Материалы, получаемые с применением природных клеящих веществ. Клеящие вещества в этом случае образуются при воздействии на древесину воды при высокой температуре; продукты термогидролитического расщепления компонентов древесины, главным образом, легкогидролизуемых углеводов и лигнина, выполняют роль связующих веществ, при изготовлении древесноволокнистых плит мокрого способа производства и пьезотермопластиков;

3. Материалы, получаемые с использованием синтетических полимеров. С помощью синтетических полимеров производят большое разнообразие ДКМ: древесностружечные и древесноволокнистые плиты, древеснослоистые и бумажнослоистые пластики, разнообразные древесные пресс-массы [12–14].

В производстве материалов третьей группы в качестве связующих веществ нашли применение синтетические олигомеры (традиционно называемые смолами). Синтез их проводят до определенной стадии; дальнейшие реакции, сопровождающиеся ростом макромолекул и их превращением, происходят в процессе изготовления ДКМ. Олигомеры имеют невысокую молекулярную массу (500–2000), растворяются в подходящем растворителе, обладают высокой адгезией, в частности, к целлюлозосодержащим материалам. При нагревании до определенной температуры для данного олигомера они переходят в неплавкое и нерастворимое состояние в результате преобразования молекулярной структуры (образование между линейными и разветвленными молекулами пространственных сшивок). К таким продуктам относятся

фенолоформальдегидные, карбаминоформальдегидные и меламиноформальдегидные смолы – исторически первые синтетические полимеры, прошедшие испытание временем. Использование растворов смол удобно для равномерного распределения связующего вещества и проникновения его в наполнитель (стружку, волокно, древесный шпон, бумагу), а при прессовании в горячих прессах образуются монолитные материалы, обладающие комплексом необходимых для эксплуатации свойств.

В качестве связующего вещества применяются резольные (терморезактивные) фенолоформальдегидные смолы (ФФС) в виде спиртовых растворов марок СБС-1, ЛБС-9 и другие (бакелитовые лаки) и водорастворимые смолы марок СФЖ-3011, СФЖ-3014, СФЖ-3030 и другие. ФФС придают материалам на их основе высокую термостойкость и гидрофобность в сочетании с диэлектрическими свойствами и прочностью.

Карбаминоформальдегидные смолы (КФС) наравне с такими преимуществами, как сравнительно низкая стоимость и бесцветность, являются недостаточно водостойкими, особенно при повышенной температуре. Кроме того, особенности структуры отвержденного олигомера являются причиной выделения формальдегида, что ограничивает применение материалов на их основе. В производстве древесностружечных и древесноволокнистых плит средней плотности используются специально разработанные малотоксичные технологии.

Меламиноформальдегидные смолы (МлФС) обладают всеми достоинствами карбамидных и фенольных смол и не содержат их недостатков: имеют светлую окраску, высокую адгезию, придают материалам на их основе блеск, прочность, твердость, гидрофобность и термостойкость [1, 12].

### *1.4.2 Магнезиальные вяжущие*

Разновидностями магнезиальных вяжущих веществ являются каустический магнезит и каустический доломит.

Каустический магнезит – порошок, состоящий в основном из оксида магния. Производство его заключается в добыче сырья, его дроблении, обжиге природного магнезита  $MgCO_3$  при температуре выше температуры его разложения (диссоциации) и ниже температуры спекания, либо путем улавливания пыли, образующейся при производстве периклазового порошка и помоле.

Каустический доломит – получают путем обжига природного доломита  $CaCO_3 \cdot MgCO_3$  с последующим измельчением его в тонкий порошок. При обжиге доломита  $CaCO_3$  не разлагается и остается инертным как балласт, что снижает вяжущую активность каустического доломита по сравнению с каустическим магнезитом

Магнезиальное вяжущее является воздушным вяжущим; в воде или влажной атмосфере прочность затвердевшего материала резко падает. Сроки схватывания каустического магнезита зависят от температуры обжига и тонкости помола; пережог и грубый помол замедляют схватывание. Обычно начало схватывания наступает через 20 мин и заканчивается через 6 ч от начала затворения.

Прочность бетонов на основе магнезиального цемента через сутки достигает 35–50 %, а через 7 суток – 60–90 % наибольшего значения, получаемого при твердении в воздушной среде при обычных температурах. Каустический магнезит дает высококачественные бетоны в сочетании с органическими наполнителями (опилки, стружки, костра и т.д.), придавая последним высокую стойкость против гниения.

Магнезиальный цемент в строительстве применяют для устройства теплых бесшовных, так называемых ксилолитовых полов, наполнителем которых являются древесные опилки. Эти полы относительно мало

теплопроводны, стойки к истиранию, негорючи. Применяют магнезиальный цемент и для изготовления фибролита.

С использованием высокотемпературного нагрева в прессе изготавливают на основе магнезиального цемента и древесных частиц древесностружечные плиты и строительный брус [18–19].

## **1.5 Кавитационная обработка древесины**

Относительно новым методом по предобработке растительного сырья является кавитационное воздействие. В кавитационной области возникают мощные гидродинамические возмущения в виде сильных импульсов сжатия, микроударных волн, и микропотоков, порождаемых пульсирующими пузырьками, кроме того, захлопывание сопровождается сильным локальным разогревом. В результате этого, вещество в кавитационной области подвергается интенсивным воздействиям.

Основным положительным моментом является значительное увеличение реакционной способности субстрата, а отрицательным – высокая стоимость из-за материалопотребления и энергоемкости, необходимость процессов нейтрализации и регенерации реагентов.

Кавитационная обработка ранее широко использовалась в интенсификации различных процессов, извлечении металлов из руд, диспергировании и разрушении металлов, при получении кавитационных сплавов. Это достаточно экономичный и эффективный способ.

В последнее время стало возможным применение данного метода и для обработки менее прочного материала – древесины [7].

### ***1.5.1 Сущность явления кавитационной обработки древесины***

Четкое определение кавитации, которое содержало бы исчерпывающую информацию об этом процессе, дать затруднительно. Вместо этого приведем краткое описание ее основных характеристик и сопровождающих ее физических эффектов.

Нагревая жидкость, при постоянном давлении или понижая давление при постоянной температуре статистическим или динамическим способами, т.е. в процессе движения жидкости, можно, в конце концов, достичь такого состояния, при котором в жидкости становятся видимыми, и начинают расти паровые, газовые или парогазовые пузырьки, или каверны. Пузырек может расти с умеренной скоростью, если процесс роста определяется диффузией растворенных газов в пузырек или просто расширением содержащегося в нем газа при повышении температуры жидкости или понижении давления в ней. Рост пузырька будет "взрывоподобным", если он обусловлен главным образом испарением окружающей жидкости в этот пузырек. Рост пузырька, вызванный повышением температуры жидкости, называется кипением, а если этот процесс обусловлен динамическим понижением давления, происходящим по существу при постоянной температуре, то он называется кавитацией. В отличие от кавитации в обычном процессе кипения паровые пузырьки растут постепенно. Вместо внезапного схлопывания рост и слияние пузырьков в большие массы пара при кипении завершается сравнительно медленной конденсацией.

Можно выделить некоторые существенные особенности процесса кавитации [8]:

1) Кавитация свойственна только жидкости и не происходит при нормальных условиях ни в твердых телах, ни в газах.

2) Кавитация возникает в результате в результате понижения давления в жидкости и, по-видимому, ею можно управлять, регулируя давление, или, точнее, минимальное абсолютное давление. Если давление поддерживается в течение достаточно длительного времени ниже некоторого критического значения, определяемого физическими свойствами и состоянием жидкости, то возникает кавитация. В противном случае кавитация не возникает.

3) Кавитация связана с появлением и исчезновением каверн в жидкости. Термин «каверна» обозначает пустую замкнутую полость. Однако

при подробном рассмотрении процесса кавитации представление о кавернах как о пустых объемах оказывается не совсем правильным.

Преимущества кавитационной обработки заключаются в том, что она позволяет значительно сократить продолжительность технологических процессов, количество химических реагентов, количество электроэнергии для поддержания, как правило, высоких температур необходимых при переработке растительного сырья. Кавитационные установки могут быть размещены в местах нахождения исходного сырья, легко обслуживаться.

### ***1.5.2 Стадии развития кавитации***

В настоящее время нет четкого разделения стадий развития кавитации, но различные исследователи по-разному определяют стадии развития кавитации в зависимости от проявляющихся эффектов при ее возникновении и развитии.

Для обозначения стадии едва заметной кавитации долго употреблялся термин начальная стадия. Различимые пузырьки в начальной стадии кавитации малы, и зона кавитации ограничена. Характерно усиление шума. С изменением условий (давления, температуры) в сторону увеличения скорости испарения кавитация усиливается. Последующая стадия кавитации в отличие от начальной называется развитой. Она характеризуется наличием установившейся кавитационной зоны определенных размеров. Происходит местное повышение скорости течения, появляются вторичные течения жидкости, значительно усиливается шум. Последнюю стадию кавитации называют полностью развившейся стадией кавитации. При ней наступает «срыв» работы данного гидравлического устройства или системы [8].

Смит, Аткинсон и Хаммит наряду с выше изложенными стадиями выделяют еще две: начало суперкавитации, связанное с общей вибрацией системы и суперкавитация, характеризующаяся отрывом суперкаверны (длинные каверны, возникающие в условиях полностью развитой кавитации),

которая уносится потоком далее по течению. На этой стадии значительно уменьшаются шум и вибрации.

Но все деления кавитации на стадии в основном зависят от конкретных целей и условий экспериментов, проведенных различными исследователями. Сложность происходящих явлений при возникновении и развитии кавитации, а также недостаток точных наблюдений за экспериментом затрудняют строгую классификацию стадий кавитации [9].

## **2 ПОЛУЧЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

### **2.1 Кавитационная предобработка лигноуглеводного материала**

Лигноуглеводные материалы с заданной влажностью и размерами подвергают кавитационной предобработке.

В вихревой теплогенератор добавляют воды (гидромодуль 10) и некоторое количество концентрированной серной кислоты для создания кислой среды (0,1-0,5 %). Затем, когда вода нагреется до нужной температуры, добавляют известное количество опилок. Кавитацию проводят в течение 120 мин, поддерживая температуру воды 70-80°C. Затем прокавитированные лигноуглеводные материалы извлекают из кавитатора и высушивают до определенной влажности (5-15 %).

### **2.2 Определение химического состава исходного и кавитированного сырья**

#### **2.2.1 Определение легкогидролизуемых полисахаридов**

В коническую колбу, вместимостью 500 мл помещают 5 г воздушно-сухих опилок и 200мл 2 % HCl и кипятят с обратным холодильником на электроплитке в течение 3 часов. Все опилки должны находиться в кислоте. После окончания процесса гидролиза все содержимое переносим на воронку Бюхнера с бумажным фильтром, подключенную к насосу. Остаток на фильтре промывают горячей дистиллированной водой до нейтральной реакции метилового оранжевого. Остаток откладывают, так как по нему будут определять трудногидролизуемые полисахариды. Фильтрат и промывные воды переносят в колбу 500 мл, доводят до метки дистиллированной водой и определяют содержание легкогидролизуемых полисахаридов в процентном отношении по формуле:

$$X_l = \frac{C_l \cdot V \cdot k_l}{g \cdot 100} \cdot 100,$$



где  $C_d$  – массовая доля редуцирующих веществ в гидролизате, %;

$V$  – объем гидролизата, мл;

$k_d$  – коэффициент пересчета моносахаридов в полисахариды;

$g$  – масса абсолютно сухой древесины.

### **2.2.2 Определение трудногидролизуемых полисахаридов**

Остаток древесины после гидролиза и промывки переносят в стакан на 100 мл и высушивают при температуре 50–60 °С до абсолютно сухого состояния. Далее обрабатывают полученный сухой субстрат 80 %  $H_2SO_4$  35–40 мл на протяжении 3 ч, помешивая стеклянной палочкой. Смесь переносят в мерную колбу объемом 1000 мл, смывая дистиллированной водой остатки со стенок стакана – 600 мл. Колбу устанавливают над электроплиткой и кипятят 3 часа с обратным холодильником. Раствор перемещают на воронку Бюхнера, подключенную к насосу с бумажным фильтром. Далее промывают горячей дистиллированной до нейтральной реакции на кислоту метилового оранжевого. Фильтрат, а также промывные воды переносят в мерную колбу, объемом 1000 мл. После охлаждения доводят дистиллированной водой до метки. Из полученного раствора отбирают при помощи пипетки 50 мл в мерную колбу на 100 мл и нейтрализуют 20 % раствором NaOH по метилоранжевому. Далее доводим до метки и определяем содержание трудногидролизуемых полисахаридов по формуле:

$$X_m = \frac{C_m \cdot V \cdot n \cdot k_m}{g \cdot 100} \cdot 100$$

где  $C_m$  – массовая доля редуцирующих веществ в разбавленном гидролизате, %;

$V$  – объем гидролизата, мл;

$k_t$  – коэффициент пересчета моносахаридов в полисахариды;

$g$  – масса абсолютно сухой древесины, г;

$n$  – разбавление гидролизата при нейтрализации.

### 2.2.3 Определение лигнина по Комарову

Навеску воздушно-сухих опилок, предварительно обессмоленных спиртолуольной смесью или этиловым эфиром, около 1 г помещают в коническую колбу объёмом 50 мл и приливают 15 мл 72 %-ной  $H_2SO_4$ . Смесь выдерживают в термостате при температуре 24–25 °С 2,5 ч, периодически помешивая, чтобы не допустить образования комков. Затем смесь переносят в коническую колбу, вместимостью 500 мл, смывая лигнин дистиллированной водой 200 мл. Полученную смесь кипятят с обратным холодильником на электроплитке в течение 1 часа. Стекланный пористый фильтр высушивают до постоянной массы. Частицам лигнина дают осесть и затем отфильтровывают на подготовленном заранее фильтре. Фильтрование проводят на следующий день. Начинают фильтрование с выключенным водоструйным насосом, сначала сливают жидкость, а затем переносят осадок. Остатки лигнина переносят с помощью горячей воды, если фильтрование замедляется, то включают струйный насос, но досуха осадок не отфильтровывают. Промывание горячей водой от кислоты проводят до нейтральной среды по метиловому оранжевому, только после этого жидкость полностью отфильтровывают. Фильтр с лигнином высушивают до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре  $(103 \pm 2)$  °С и взвешивают.

Массовую долю лигнина, % по отношению к абсолютно сухой необессмоленной древесине вычисляют по формуле:

$$L = \frac{m_1 - m}{g} K_3 \cdot 100\% ,$$

где  $m_1$  – масса фильтра с лигнином, г;

$m$  – масса фильтра, г;

$g$  – масса абсолютно сухой обессмоленной древесины, г;

$K_3$  – коэффициент экстрагирования органическим растворителем.

### **2.2.4 Определение целлюлозы**

Навеску воздушно-сухих опилок, около 1 г, помещают в коническую колбу 250 мл и добавляют мерным цилиндром 25 мл азотно-спиртовой смеси. Смесь кипятят в течении 1 часа с обратным холодильником на водяной бане. Во время кипячения необходимо не допускать слишком сильного выброса целлюлозной смеси. Затем осадку дают осесть и отфильтровывают через заранее подготовленный стеклянный пористый фильтр. Опилки, попавшие на фильтр, смывают обратно в колбу азотно-спиртовой смесью 25 мл и снова кипятят в течение 1 ч. Повторяют кипячение 3–4 раза, до отсутствия красного окрашивания при действии на пробу целлюлозы солянокислого раствора флюороглюцина.

Далее отфильтровывают целлюлозу на стеклянном пористом фильтре, высушенном до постоянной массы, с включенным водоструйным насосом и промывают 10 мл свежей азотно-спиртовой смеси, а после горячей водой. Промывку заканчивают, если индикатор (метиловый оранжевый) не изменяет окраску. Индикатор также смывают водой, а затем отсасывают ее досуха. Фильтр с целлюлозой высушивают до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре  $(103 \pm 2)$  °С и взвешивают.

Массовую долю целлюлозы, % по отношению к абсолютно сухой древесине вычисляют по формуле:

$$C = \frac{m_1 - m}{g} \cdot 100\%,$$

где  $m_1$  – масса фильтра с целлюлозой, г;

$m$  – масса фильтра, г;

$g$  – масса абсолютно сухой древесины, г.

### **2.3 Получение плитных материалов**

Получение плитных материалов – сложный технологический процесс, основными стадиями которого являются: подготовка древесного сырья, сушка измельченной массы, смешивание ее со смолами и специальными добавками, формование ковра из древесной массы, горячее прессование плит

и их послепрессовая обработка. Основными процессами, происходящие с древесиной, являются процесс предобработки и горячего прессования в герметичной пресс-форме.

### **2.3.1 Приготовление пресс-массы**

Навеску древесины смешивают с порошком связующего – оксида магния (II) в различных соотношениях, затворяют водным раствором хлорида магния (II) и доводят до заданной влажности ковра (22–26 %). Для сравнения приготовили еще 2 контрольных образца: исходная древесина без связующего и кавитированная древесина без связующего.

Таблица 1. Данные для приготовления пресс-масс

№ образца	Тип древесины	Масса опилок сосны, г	Масса MgO, г	Масса MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O, г	Влажность, %
1	Исходная	45,0	–	–	22
2	Кавитированная	45,0	–	–	23
3	Кавитированная	30,0	12,0	2,4	26
4	Кавитированная	25,0	20,0	4,0	25
5	Кавитированная	12,0	30,0	6,0	26

Полученную пресс-массу выдерживают 20 мин., то есть до начала действия затворителя, загружают в пресс-форму размерами 50×150 мм и равномерно распределяют.

### **2.3.2 Процесс горячего прессования**

Образцы плитных материалов изготавливают на машине для испытаний «УТС 110М». Нагревательными элементами пресс-формы являются встроенными в нее электронагревательные спирали. Температура прессования поддерживалась на заданном уровне с использованием терморпары прибора. Температура прессования составила 165±5 °С.

Колебания температуры плит за цикл прессования не превышали  $\pm 5$  °С. Скорость прессования составила – 1 мм/мин, давление – 10 МПа.

Циклограмма процесса прессования приведена на рисунке 1.

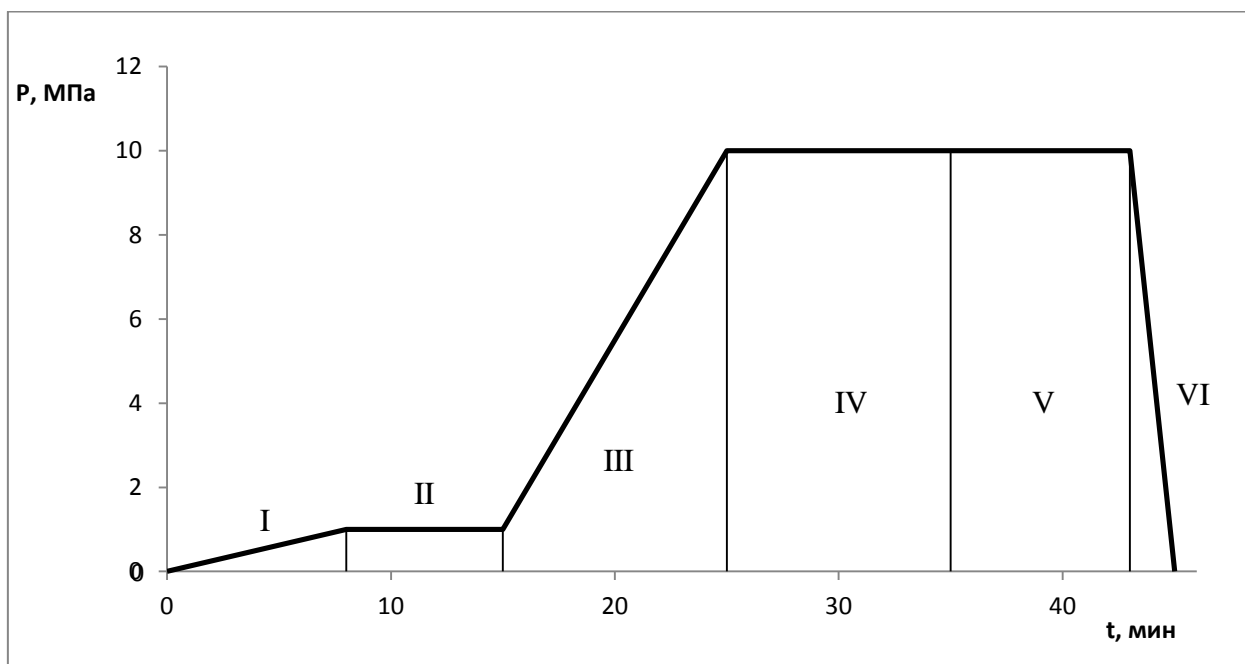


Рисунок 1 – Циклограмма процесса горячего прессования

Пресс-форму, с загруженной в неё пресс-массой, устанавливаем в машину для испытаний «УТС 110М» и выставляем выбранные параметры в программе. На первой стадии цикла (зона I на рисунке 1) проводят подпрессовку пресс-массы при комнатной температуре до заданного усилия 10000Н. Далее нагреваем наружную поверхность пресс-массы до 80°С при постоянном давлении 1 МПа (зона II на рисунке 1). При достижении необходимой температуры продолжаем увеличивать давление, параллельно нагревая пресс-форму (зона III на рисунке 1). При увеличении давления до максимального, при сжатии, начинается постепенный прогрев внутренних слоев пресс-массы. Прогрев происходит как за счет теплопроводности самой массы, так и перемещения к средним слоям плиты парогазовой смеси, образующихся при нагреве поверхностных слоев (воздуха, паров влаги, и, частично, газов, образующихся за счет термического разложения древесины). Нагретые наружные слои пластифицируются и уплотняются, тогда как внутренние непрогретые слои ковра остаются неплотными и через них

выходит часть парогазовой смеси. Через 25–30 мин достигается соответствующая температура, что обеспечивает проведение процесса плитообразования. Выдерживаем необходимое время 5–15 мин, при максимальной температуре (зона IV). Для уменьшения разрыхления плиток парогазовой смесью необходимо охлаждение пресс-формы под давлением до температуры окружающей среды (зона V). Затем плавно снижается давление – 1 мин. Таким образом, общая продолжительность процесса прессования составляет около 45 мин.

## **2.4 Определение физико-механических свойств плитных материалов**

Полученные плитные материалы кондиционируют 24 ч при температуре  $20 \pm 2$  °С, относительной влажности воздуха  $60 \pm 5$  % и далее хранят в данных условиях. Затем определяют прочность на изгиб, водопоглощение и разбухание по толщине.

### ***2.4.1 Определение прочности на изгиб***

Определение прочности на изгиб проводили согласно ГОСТ 10635-88 [19] на машине для испытания конструкционных материалов «УТС 110М».

Для проведения испытаний образцы должны иметь определенные размеры: ширина образца должна быть равна 50 мм, а длина – 10–15 кратной толщине плюс 50 мм. Толщину образца измеряют в центре поперечной оси. Длину измеряют по его продольной, а ширину – по поперечной оси.

Расстояние между центрами опор устанавливают равной 10–15 кратной толщине образца.

Образец укладывается на опоры испытательного устройства по отметкам так, чтобы продольная ось образца была перпендикулярна осям опор, а поперечная ось находилась в одной вертикальной плоскости с осью ножа. Затем происходит нагружение образца с постоянной скоростью до разрушения, и регистрируют максимальную нагрузку с точностью до 1 %.

Время от начала нагружения до разрушения образца должно составлять  $60 \pm 20$  с.

Прочность при изгибе образца ( $\sigma$ ) в МПа вычисляют по формуле

$$\sigma_i = \frac{3 \cdot F \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2},$$

где  $F$  – сила нагружения, действующая на образец в момент разрушения, Н;

$l$  – расстояние между опорами испытательного устройства, мм;

$h$  – толщина образца, мм.

$b$  – ширина образца, мм.

#### 2.4.2 Определение плотности

Проводят измерение размеров образца: длину (ширину) образца измеряют в соответствии с ГОСТ 10633-78 в двух местах параллельно кромкам между двумя точками [20]. За длину (ширину) принимают среднее арифметическое значение результатов двух измерений; толщину образца размером  $150 \times 50$  мм измеряют в шести точках как показано на рисунке 2.

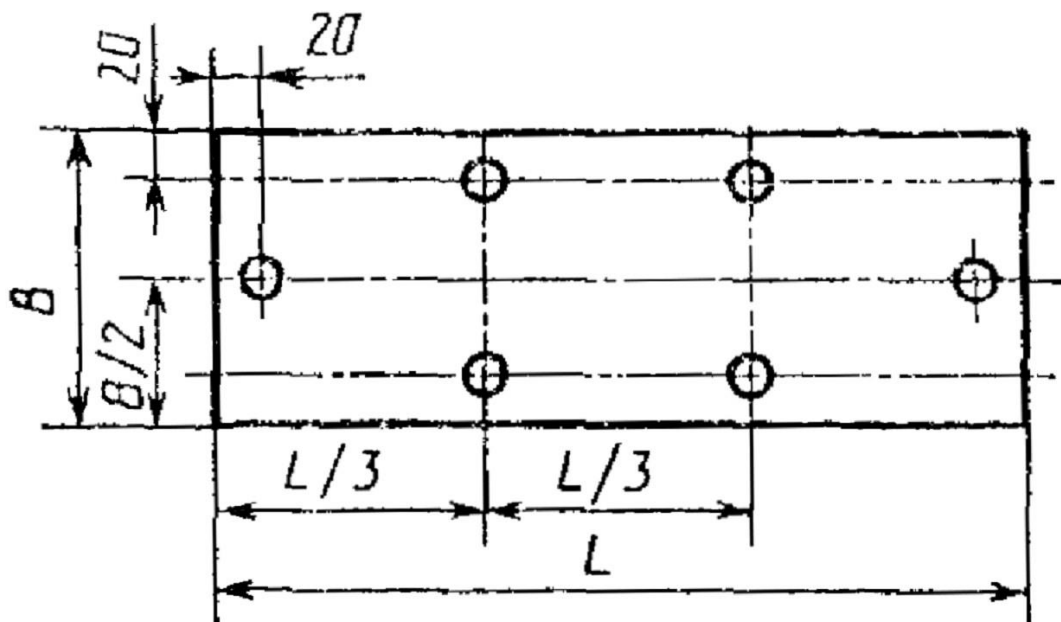


Рисунок 2 – Схема измерения толщины образца по ГОСТ 10633-78

Плотность образца ( $\rho$ ) в килограммах на кубический метр вычисляют по формуле:

$$\rho = \frac{m}{l \cdot b \cdot h},$$

где  $m$  – масса образца, кг;

$l, b, h$  – соответственно длина, ширина и толщина образца, м.

### ***2.4.3 Определение водопоглощения и разбухания в воде по толщине***

Определение водопоглощения и разбухания проводят по ГОСТ 10634-88 [27].

Для проведения эксперимента используют образцы, имеющие форму прямоугольного параллелепипеда, размерами 25×25 мм. Образцы взвешивают с точностью 0,1 %, измеряют толщину (для образцов с размерами 25×25 в одной точке в центре плитки). Затем их погружают в воду, для этого используют медную сетку, изготовленную таким способом, при котором образцы плитных материалов не касаются стенок сосуда и друг друга. Эксперимент проводят за 2 ч и за 24 ч. После выдержки образцы извлекают из воды и удаляют излишнюю влагу фильтровальной бумагой [25].

## **2.5 Техника безопасности**

### ***2.5.1 Общие положения***

Обычно характерные меры предосторожности, которые обеспечивают безопасность эксперимента, зависят от вида проводимых работ. Однако существует ряд общих правил, которые должны соблюдать все работающие в химической лаборатории [29]:

1) Экспериментатор должен быть здоров и достаточно подготовлен к работе. Нельзя работать в лаборатории при общей слабости, недомогании и в состоянии сильного утомления. Работающий должен знать основные свойства всех использованных и синтезированных им препаратов. Приступая к работе в лаборатории, нужно обязательно знать место нахождения медицинской аптечки, огнетушителя, асбестовых одеял и ящиков с песком,



которые необходимы при тушении локальных пожаров. Прежде чем приступить к работе экспериментатор должен надеть халат из хлопчатобумажной ткани и (если это необходимо) очки и перчатки.

2) Категорически запрещается работать в лаборатории одному. Так как, если работающий попадет в непредвиденную ситуацию, ему некому будет помочь.

3) Если в лаборатории оказалось пролитым большое количество легковоспламеняющейся жидкости, то необходимо выключить все электронагревательные приборы и горелки, открыть окна и собрать всю пролитую жидкость.

4) После окончания работы последний, уходящий из лаборатории, должен проверить и выключить воду и электрический ток.

### ***2.5.2 Работа с электроприборами***

В лабораторной практике в качестве основных источников тепла используют различные электронагревательные приборы: электроплитки, сушильные шкафы, термостаты, электропечи, приборы с электроподогревом и т.д.

При работе с электроприборами следует выполнять правила:

1. Все приборы должны иметь заземление.
2. Запрещается использование приборов с поврежденной изоляцией.
3. Нельзя работать мокрыми руками с электроприборами.

### ***2.5.3 Работа на вихревом теплогенераторе***

При работе теплогенератора возникают шумы порядка 100 Дб, оказывающие неблагоприятное воздействие на обслуживающий персонал, поэтому необходимо использовать дополнительную защиту от шумового воздействия (наушники, звукоизолирующее помещение, звукоизоляционные материалы) и ограничивать время работы на нем (отдельное помещение для оператора). Так как теплогенератор находится в непосредственной близости от бака с водой и питается от сети 380 В, нужно

использовать изолированную панель подачи электроэнергии.

#### ***2.5.4 Работа на гидравлическом прессе***

Перед тем, как приступить к работе на гидравлическом прессе, необходимо проверить исправность арматуры, привода, заземления и ограждающих устройств пресса, когда все исправно пустить насос и при помощи рукоятки открыть клапан, при этом подвижная траверса спускается в крайнее нижнее положение на ограничители хода.

1. С помощью воздухопускного крана клапана выпустить воздух из системы. Поднять давление и проверить на герметичность коммуникаций.
2. Выключение пресса обязательно при подаче сигнала об остановке двигателя.
3. Электродвигатель и насос с приводом должны быть изолированы.
4. Запрещается захламленность рабочего места и особенно стола с приводом, излишними материалами и инструментами.
5. Перед установкой штампов приспособлений, пресс-форм обязательно проверить их исправность.

#### ***2.5.5 Техника безопасности при работе с веществами, используемыми в работе***

##### *Серная кислота*

Общий характер действия. Раздражает и прижигает слизистые верхних дыхательных путей, поражает легкие. При попадании на кожу вызывает тяжелые ожоги. Аэрозоли серной кислоты обладают более выраженным токсическим действием, чем оксид серы. Кроме раздражения верхних дыхательных путей, затруднения дыхания, спазма голосовой щели, жжения в глазах, при более высоких концентрациях могут появиться кровавая мокрота, рвота (иногда с кровью), позже воспалительные заболевания бронхов и легких.

Неотложная терапия. При раздражении слизистой дыхательных путей – свежий воздух, ингаляция содового раствора. Осторожное вдыхание паров этилового спирта, эфира, хлороформа, а также 10 % раствора ментола в хлороформе. Пить теплое молоко с содой.

Индивидуальная защита. Фильтрующие промышленные противогазы марок В (с фильтром). Защитные очки или маски и щитки из оргстекла. Спецодежда из кислотостойких тканей.

Предельно допустимая концентрация 10 мг/м<sup>3</sup> [24].

#### *Азотно-спиртовая смесь*

Общий характер действия: раздражает слизистые оболочки, поражает легкие, при воздействии на кожу вызывает раздражение, покраснение.

При приготовлении азотно-спиртовой смеси необходимо ряд осторожностей:

- работа под тягой;
- азотную кислоту вливают в этанол медленно и тщательно перемешивая;
- приготовленную смесь переливают в бутылку с притертой пробкой;
- не рекомендуется долго хранить азотно-спиртовую смесь, лучше использовать свежеприготовленный раствор.

Неотложная терапия. При раздражении слизистой дыхательных путей: свежий воздух, ингаляция содового раствора, рекомендуется пить теплое молоко.

Индивидуальная защита. Фильтрующие промышленные противогазы марок В (с фильтром). Защитные очки или маски и щитки из оргстекла. Спецодежда из кислотостойких тканей.

Предельно-допустимая концентрация азотной кислоты: 2 мг/м<sup>3</sup> [29–31].

### 3 Влияние соотношения связующего и наполнителя, условия формования на физико-механические свойства плит

#### 3.1 Изучение влияния кавитационного воздействия и содержания связующего на физико-механические характеристики плитных материалов

Для изучения влияния кавитационной предобработки и связующего на физико-механические характеристики были получены 5 образцов. После чего провели исследование на прочность на изгиб (рисунок 3).

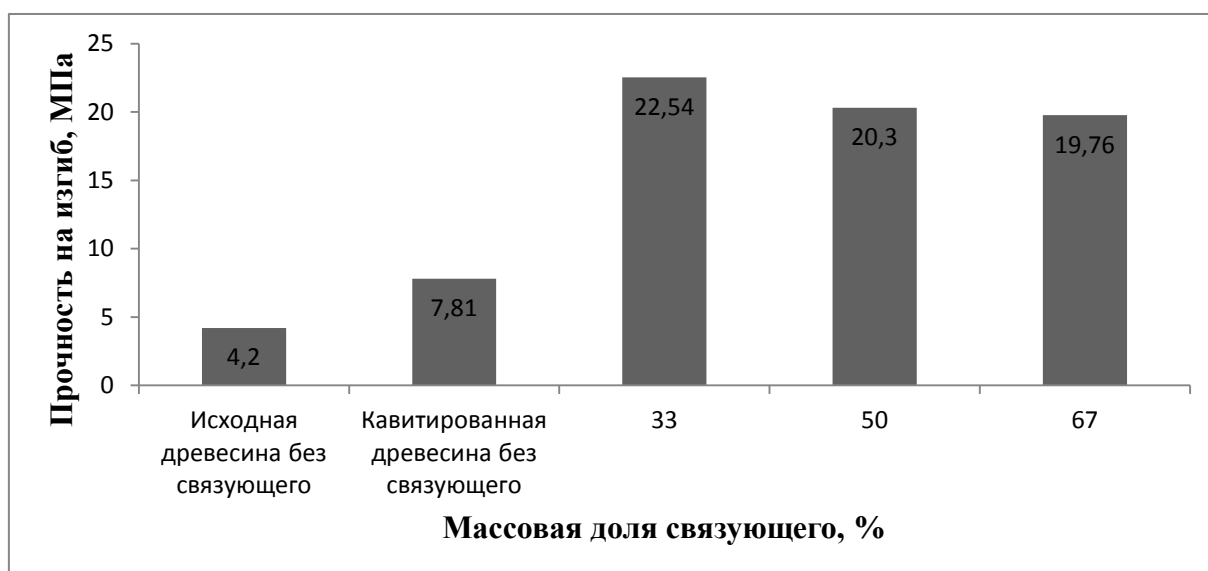


Рисунок 3 – Зависимость прочности на изгиб плитных материалов от массовой доли связующего, полученных при температуре 165 °С и продолжительности прессования 5 мин

На основании данных представленных на рисунке 2 можно сказать, что образец из кавитированной древесины без связующего показал лучший результат прочности на изгиб, чем образец из исходной древесины без связующего. Прочность первого в 2 раза выше. Кавитационная предобработка древесины даёт лучшую текучесть пресс-массы, что благоприятно влияет на прочностные характеристики плитных материалов.

Плитные материалы, содержащие связующее, показали высокую прочность 19,8–22,5 МПа. Самый лучший результат показал образец, содержащий 33 % связующего на 61 % выше минимального требования евростандарта (таблица 2). При увеличении массовой доли связующего прочностные характеристики ухудшаются.

Таблица 2 – Требования евростандартов для древесных плитных материалов

Толщина образца, мм	Прочность на изгиб, МПа	Водопоглощение за 24 ч, %	Набухание по толщине за 24 ч, %
3–4	14–20	Не нормируется	13–23
4–6	14–19		12–19

Еще одним важным параметром для эксплуатации плитных материалов является гидрофобная способность. На рисунках 4–7 представлены значения гидрофобных характеристик: влагопоглощение и разбухание по толщине для образцов, содержащих связующее.

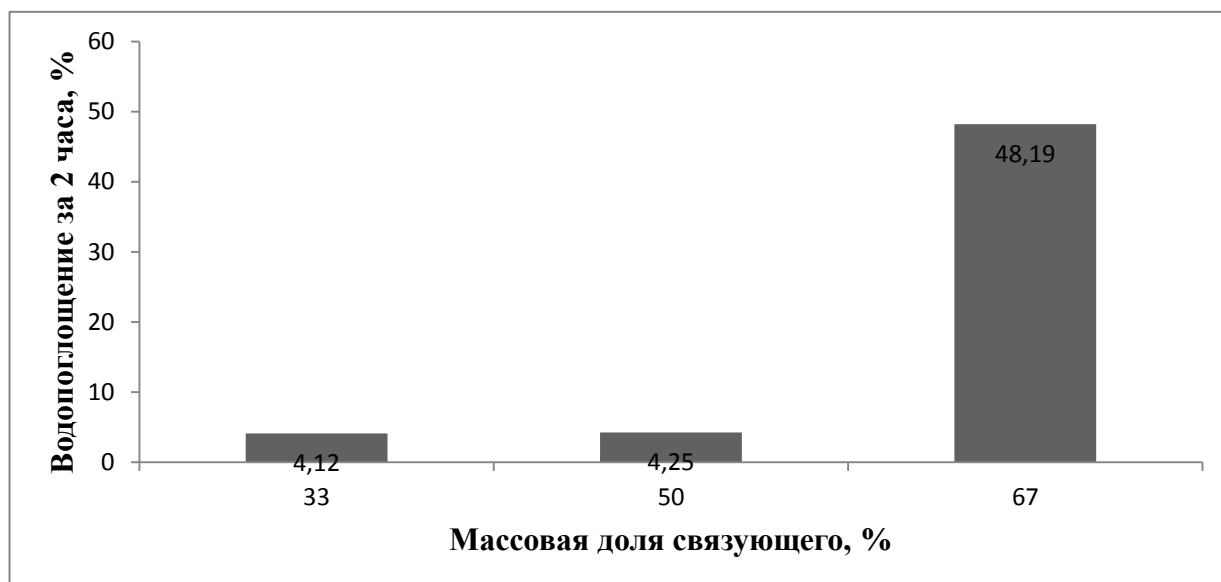


Рисунок 4 – Зависимость водопоглощения 2 ч от массовой доли связующего плитных материалов, полученных при температуре 165 °С и продолжительности прессования при давлении 10МПа 5 мин

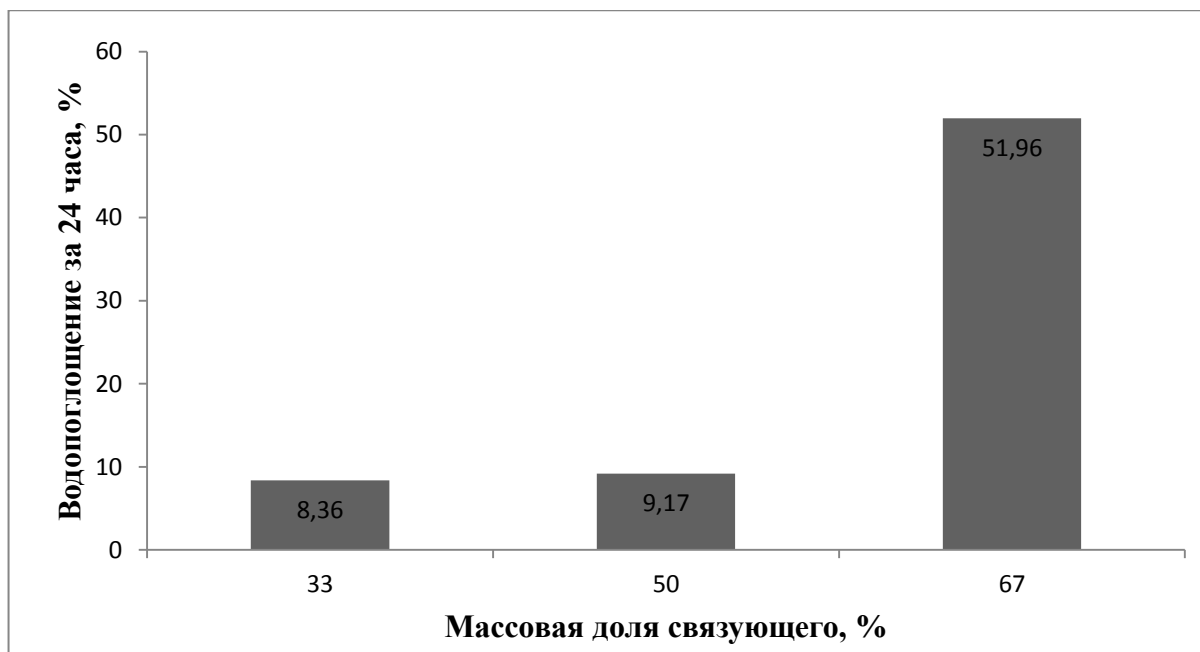


Рисунок 5 – Зависимость водопоглощения за 24 ч от массовой доли связующего плитных материалов, полученных при температуре 165 °С и продолжительности прессования при давлении 10Мпа 5 мин

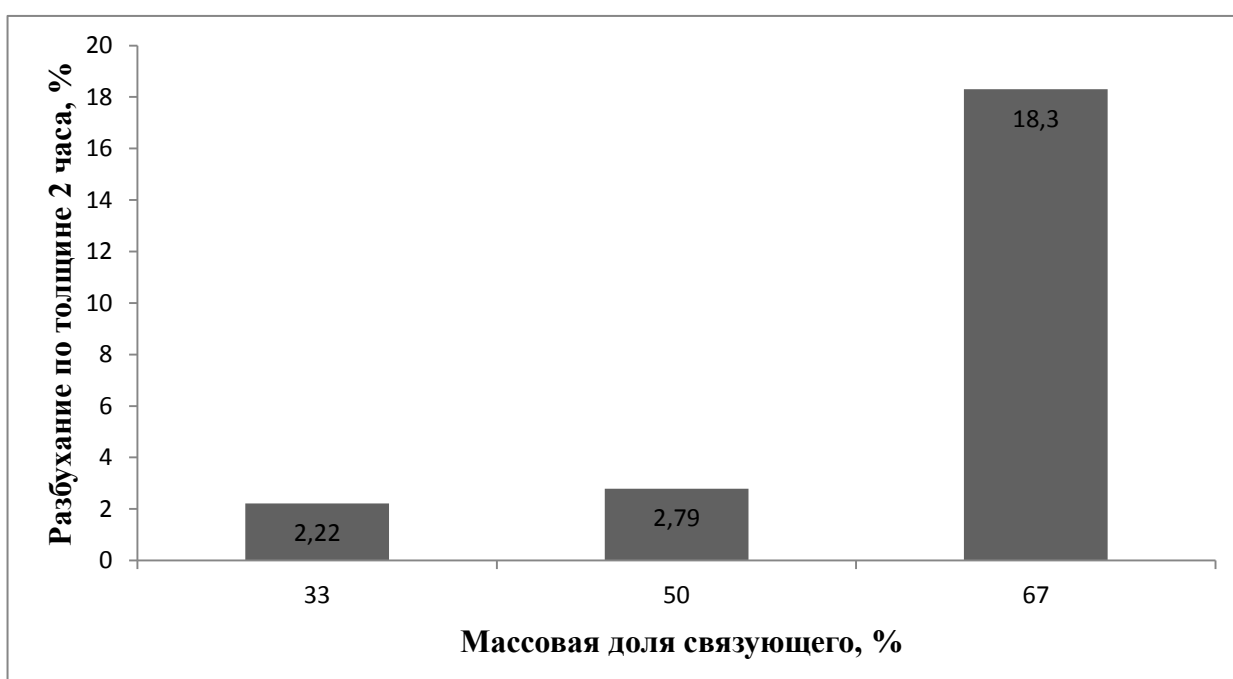


Рисунок 6 – Зависимость разбухания по толщине за 2 ч от массовой доли связующего плитных материалов, полученных при температуре 165 °С и продолжительности прессования при давлении 10МПа 5 мин

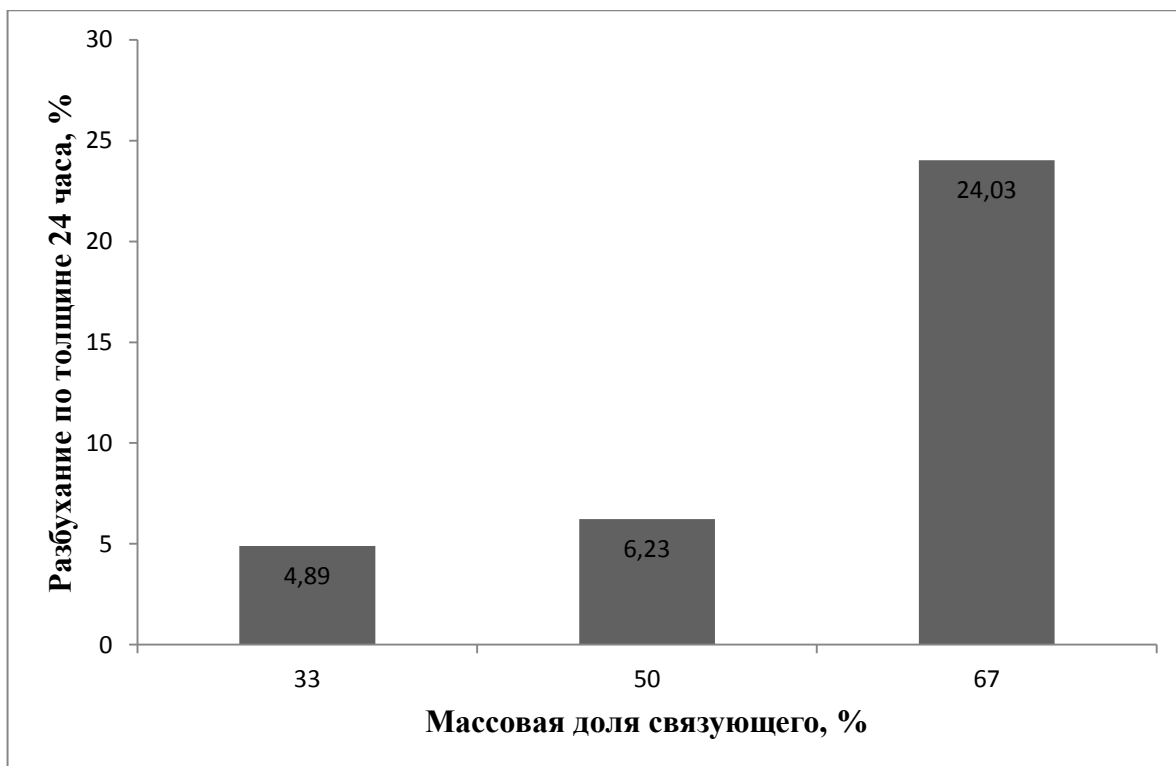


Рисунок 7 – Зависимость разбухания по толщине за 24 ч от массовой доли связующего плитных материалов, полученных при температуре 165 °С и продолжительности прессования при давлении 10МПа 5 мин

Образцы с массовой долей связующего 33 % и 50 % показали высокую гидрофобную способность, значение разбухания по толщине в 2 раза меньше, чем требует евростандарт. Образец с содержанием связующего 67 % имеет значения влагопоглощения и разбухания по толщине в 4–7 раз выше других образцов.

На основании проведенного эксперимента можно сделать вывод, что самым оптимальным соотношением для изготовления композиционных плитных материалов на основе кавитированной древесины и магниезального связующего является соотношение наполнитель : связующее – 3:1, так как образец с этим соотношением показал самые высокие результаты по прочности и гидрофобной способности.

## 3.2 Влияние условий формования на физико-механические характеристики плитных материалов

### 3.2.1 Влияние продолжительности и температуры прессования

Для изучения влияния условий формования на физико-механические характеристики плитных материалов получили ещё 3 образца. Так как уже определили оптимальное соотношение наполнитель–связующее (3:1) использовали именно это соотношение, увеличивая продолжительность прессования под максимальным давлением. Исследовали плитные материалы на прочностные характеристики (рисунок 8) и на гидрофобные свойства (рисунок 9–12).

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что при увеличении времени выдержки плитных материалов прочность на изгиб увеличивается. Плитные материалы, полученные при 15 мин. выдержки прочнее на 11,1 %, чем плиты, полученные при 5 мин. выдержки. Увеличение прочностных характеристик происходит пропорционально увеличению времени. Все образцы данного эксперимента соответствуют евростандартам.

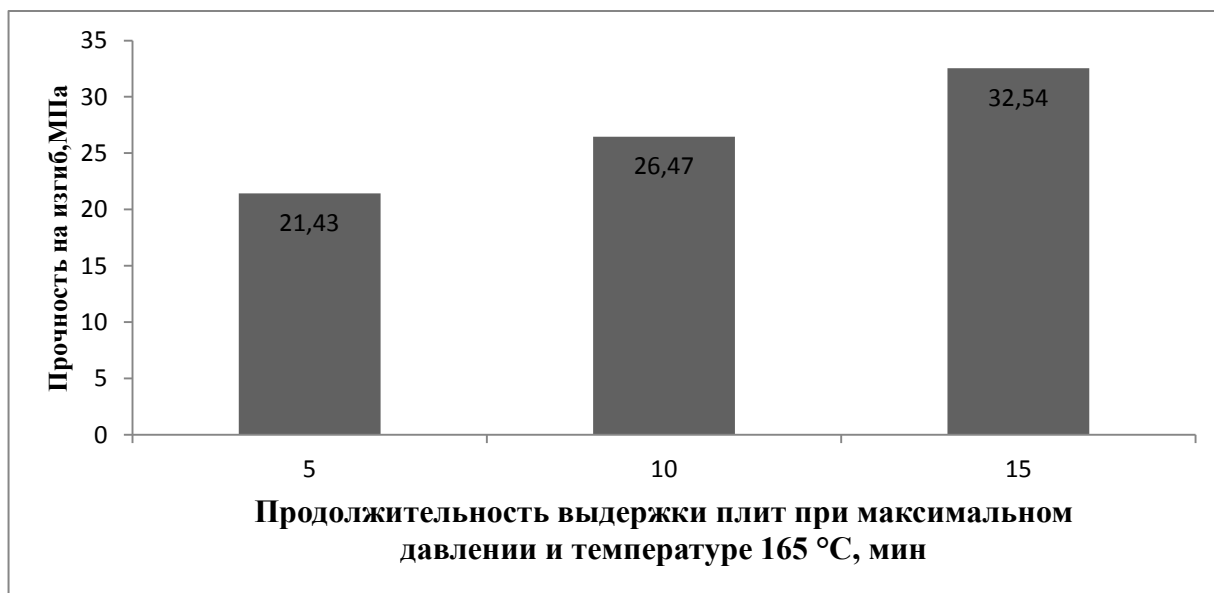


Рисунок 8 – Влияние продолжительности прессования плитных материалов при давлении 10 МПа и температуре 165 °C на прочность на изгиб



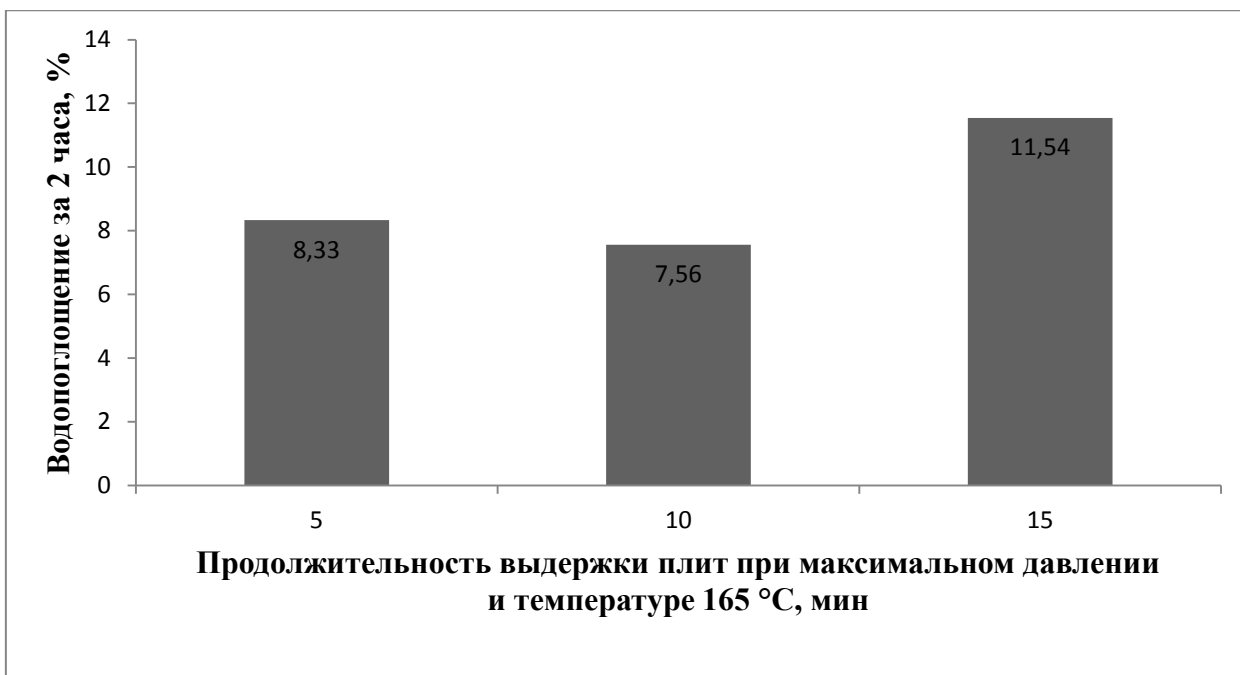


Рисунок 9 – Влияние продолжительности прессования плитных материалов при давлении 10МПа и температуре 165 °С на водопоглощение за 2 ч

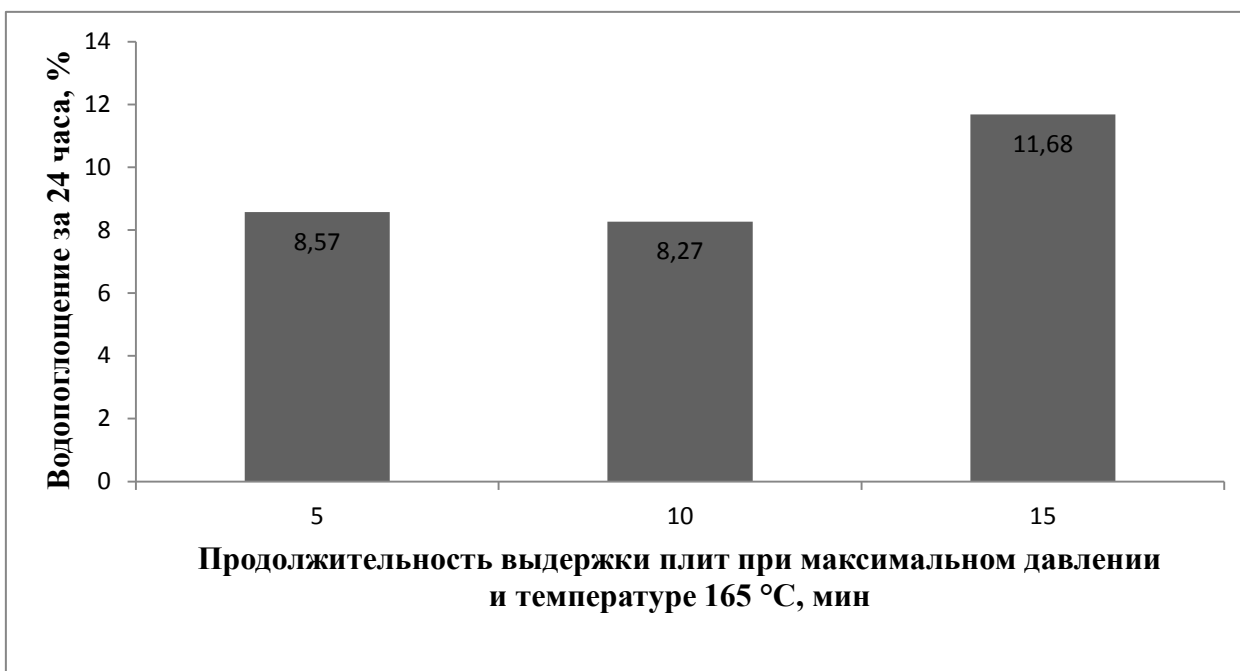


Рисунок 10 – Влияние продолжительности прессования плитных материалов при давлении 10 МПа и температуре 165 °С на водопоглощение за 24 ч

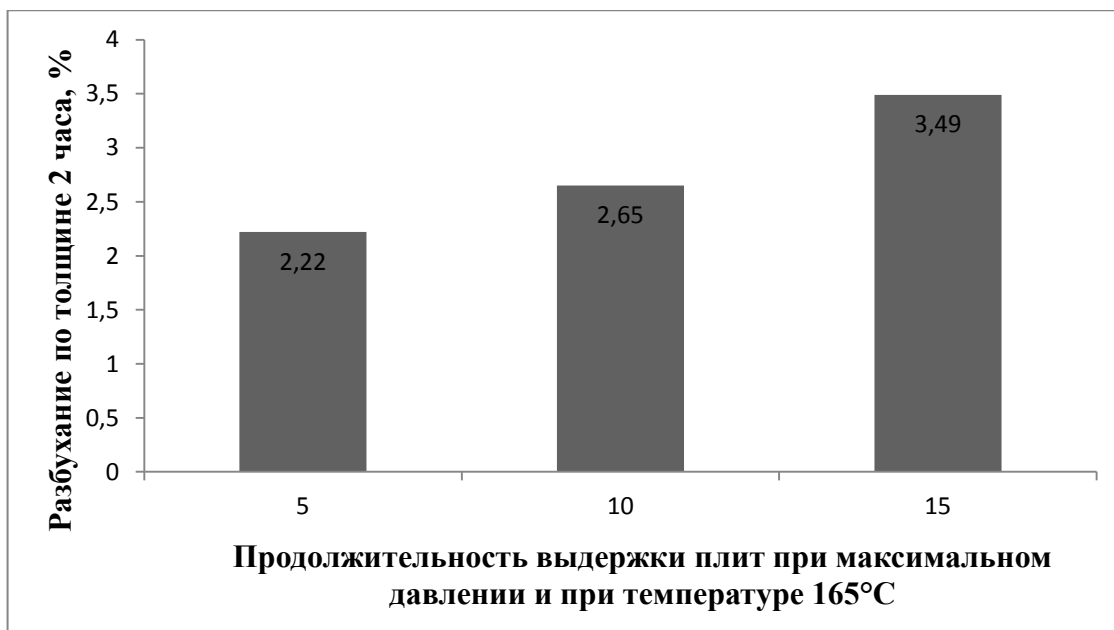


Рисунок 11 – Влияние продолжительности прессования плитных материалов при давлении 10 МПа и температуре 165°C на разбухание по толщине за 2 ч



Рисунок 12 – Влияние продолжительности прессования плитных материалов при давлении 10 МПа и температуре 165°C на разбухание по толщине за 24 ч

Судя по полученным результатам по водопоглощению и разбуханию по толщине можно сделать вывод, что увеличение продолжительности выдержки при максимальном давлении и температуре 165 °C приводит к незначительному снижению гидрофобных свойств плитных материалов, но, не смотря на это, все значения соответствуют требованиям евростандартов,

поэтому в дальнейшем эксперименте будем использовать продолжительность выдержки плитных материалов 15 мин.

Увеличение продолжительности выдержки при максимальном давлении и максимальной температуре дает большую прочность композиционных плитных материалов, но снижает их гидрофобную способность.

### ***3.2.2 Влияние температуры прессования на физико-механические характеристики плитных материалов***

Для изучения влияния температуры прессования на физико-механические характеристики плитных материалов были получены еще 3 образца. Использовали соотношение наполнитель–связующее – 3 : 1, продолжительность выдержки 15 мин., изменяя температуру прессования. Провели определение прочности на изгиб (рисунок 13), водопоглощения и разбухания в воде по толщине (рисунок 14–17).

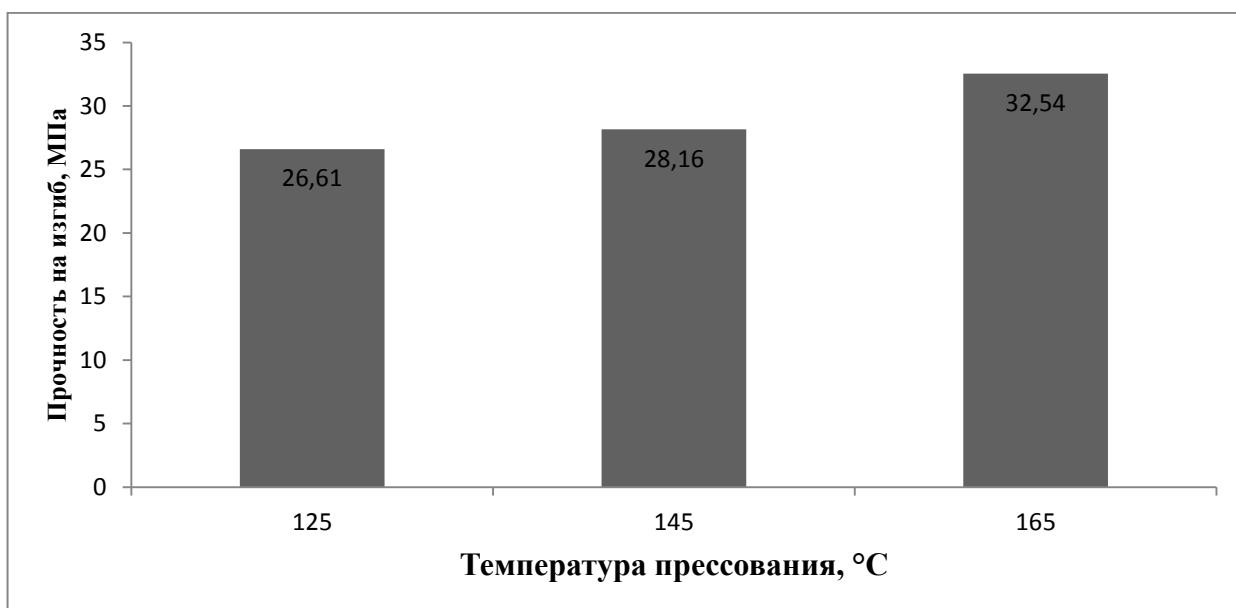


Рисунок 13 – Влияние температуры прессования на прочностные характеристики плитных материалов при соотношении наполнитель–связующее – 3 : 1 и прессовании при давлении 10 Мпа

На основании данных, представленных на рисунке 13, можно сделать вывод, прочностные характеристики плитных материалов улучшаются с повышением температуры прессования. Таким образом, у образца, спрессованного под температурой 165 °С прочность на изгиб выше на 22 %, чем у образца, изготовленного под температурой 125 °С.

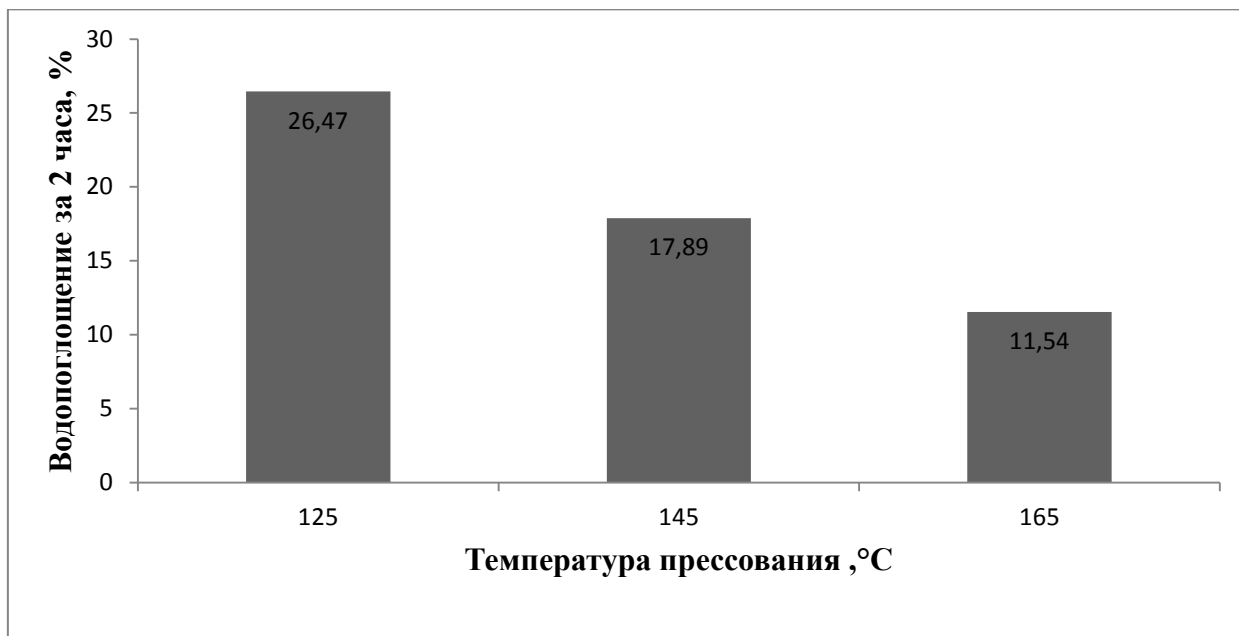


Рисунок 14 – Влияние температуры прессования на водопоглощение за 2 ч плитных материалов, полученных при соотношении наполнитель–связующее – 3 : 1 и прессовании при давлении 10 МПа

На диаграммах (рисунок 14, 15) показано, что с увеличением температуры прессования на 40 °С водопоглощение снижается почти в 3 раза. Разбухание в воде по толщине (рисунок 16, 17) в интервале температур 125–145 °С остается неизменным, при температуре 165 °С ниже в 5 раз.

Влияние температуры прессования на основные физико-механические характеристики плитных материалов однозначно: при увеличении температуры прессования увеличивается прочность на изгиб, улучшаются гидрофобные свойства, что является необходимыми характеристиками в процессе эксплуатации.

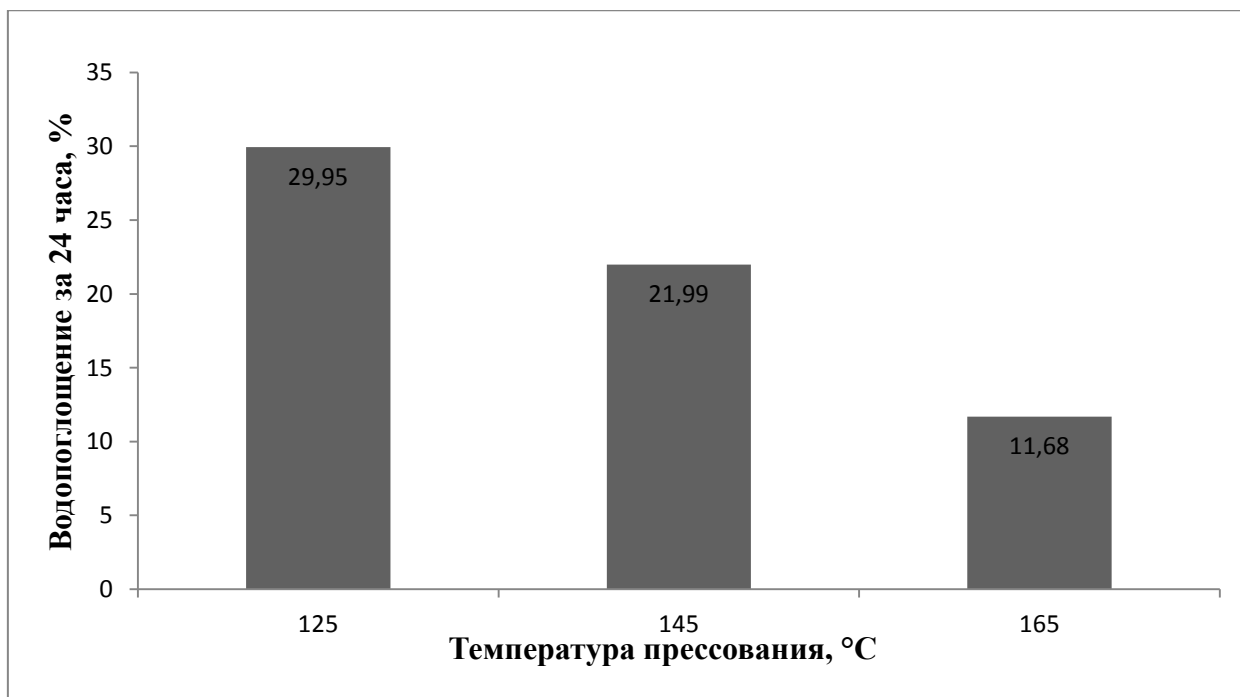


Рисунок 15 – Влияние температуры прессования на водопоглощение за 24 ч плитных материалов, полученных при соотношении наполнитель–связующее – 3 : 1 и прессовании при давлении 10 МПа

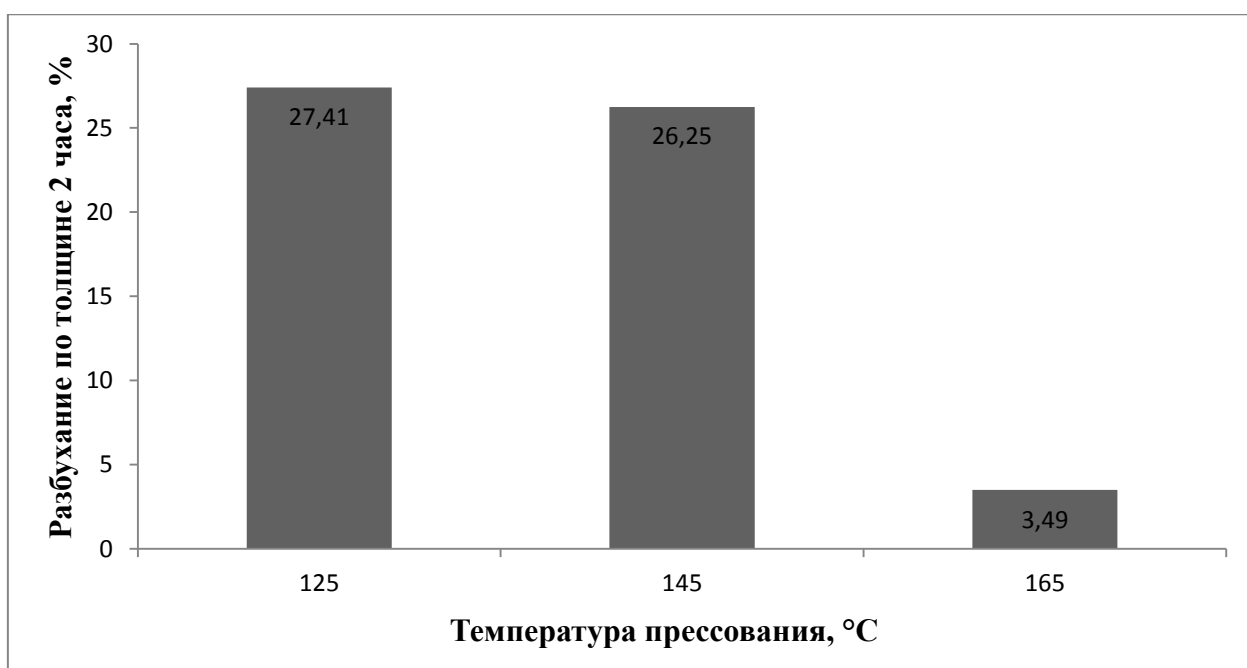


Рисунок 16 – Влияние температуры прессования на разбухание в воде по толщине за 2 ч плитных материалов, полученных при соотношении наполнитель–связующее – 3 : 1 и прессовании при давлении 10 МПа

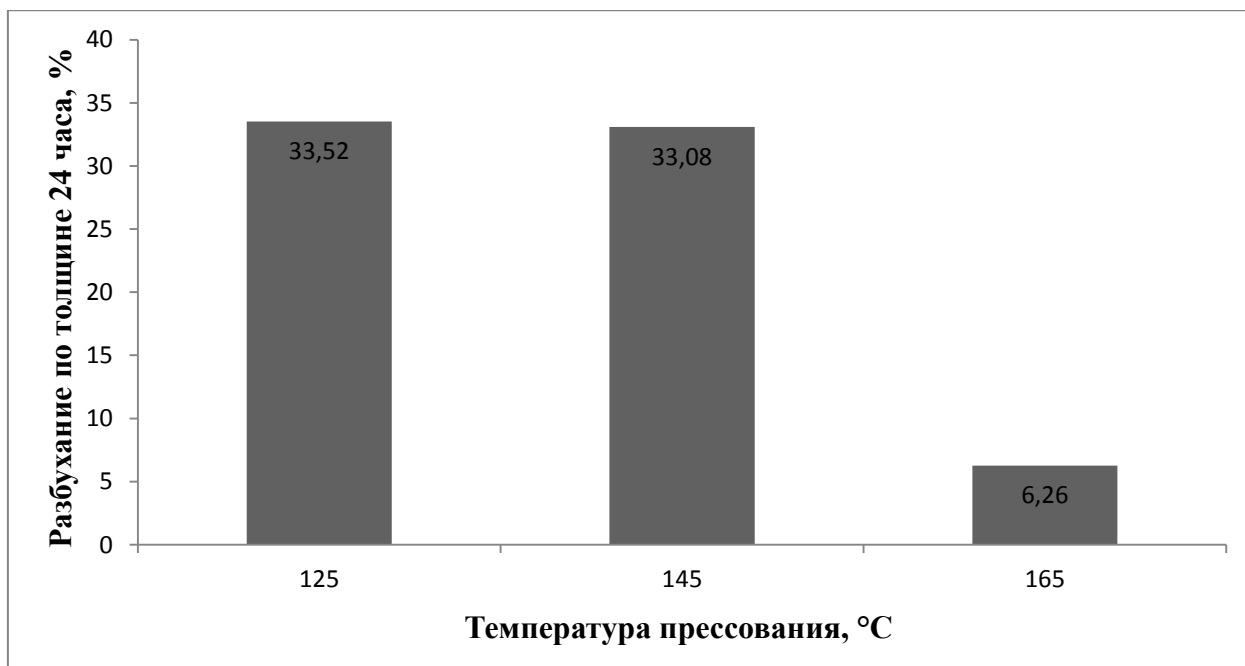


Рисунок 17 – Влияние температура прессования на разбухание в воде по толщине за 24 ч плитных материалов, полученных при соотношении наполнитель–связующее – 3 : 1 и прессовании при давлении 10 МПа

На диаграммах (рисунок 14, 15) показано, что с увеличением температуры прессования на 40°С влагопоглощение снижается почти в 3 раза. Разбухание в воде по толщине (рисунок 16, 17) в интервале температур 125–145 °С остается неизменным, при температуре 165 °С ниже в 5 раз.

Влияние температуры прессования на основные физико-механические характеристики плитных материалов однозначно: при увеличении температуры прессования увеличивается прочность на изгиб, улучшаются гидрофобные свойства, что является необходимыми характеристиками в процессе эксплуатации. Характеристики плитных материалов улучшаются с увеличением температуры прессования в связи с более полной деструкции древесины сосны под действием высоких температур.

### 3.3 Химические превращения основных компонентов при получении плитных материалов

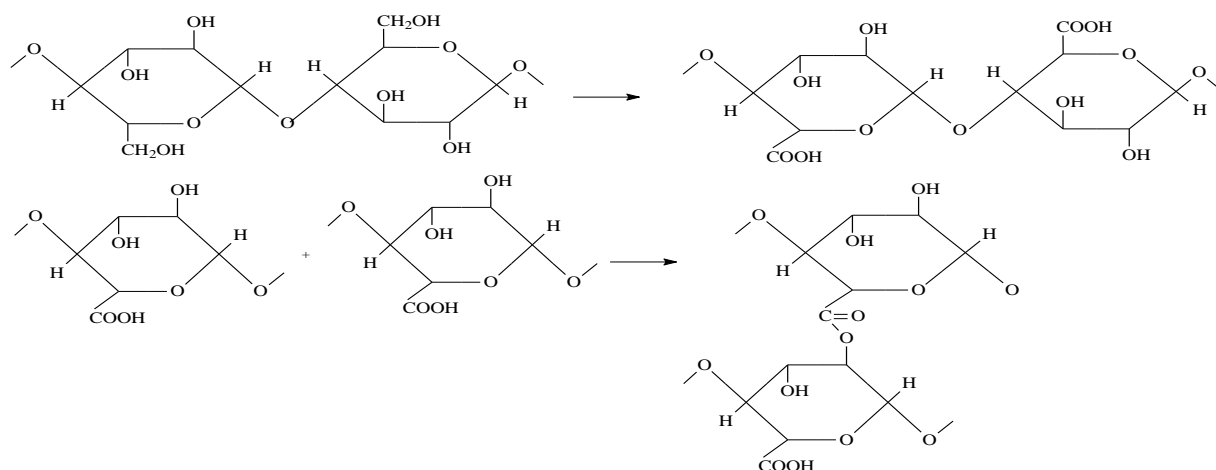
#### 3.3.1 Процессы, происходящие с древесиной при получении плитных материалов

В следствие, кавитационной обработки и процесса горячего прессования происходит деструкция всего лигноуглеводного комплекса древесины сосны. Изменения содержания основных компонентов древесины приведены в таблице ниже.

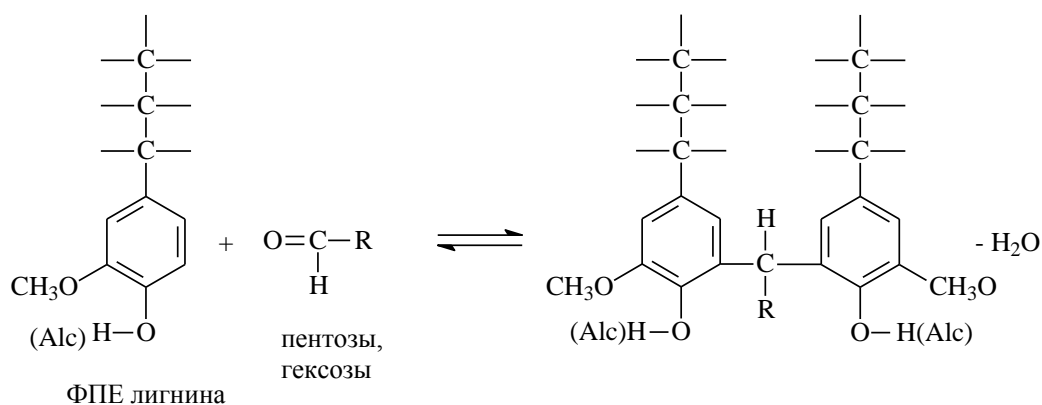
Таблица 3 – Содержание основных компонентов в исходной и кавитированной древесине

Сырье	ЛГП	ТГП	Целлюлоза	Лигнин
Древесина сосны	14,5	35,7	56,2	37,1
Кавитированная древесина сосны	18,0	42,0	52,2	29,2

Наиболее подвержены деструкции легкогидролизуемые гемицеллюлозы. Под влиянием нагревания образуются олигосахариды, которые подвергаются реакции дегидратации, в результате которой образуется ряд продуктов, в том числе ароматические и конденсированные соединения. В дальнейшем, в условиях горячего прессования образующиеся из первичных спиртовых групп сахаров карбоксильные группы взаимодействуют с гидроксильными группами других молекул с установлением сложноэфирной связи, принимающей участие в межволоконном взаимодействии:



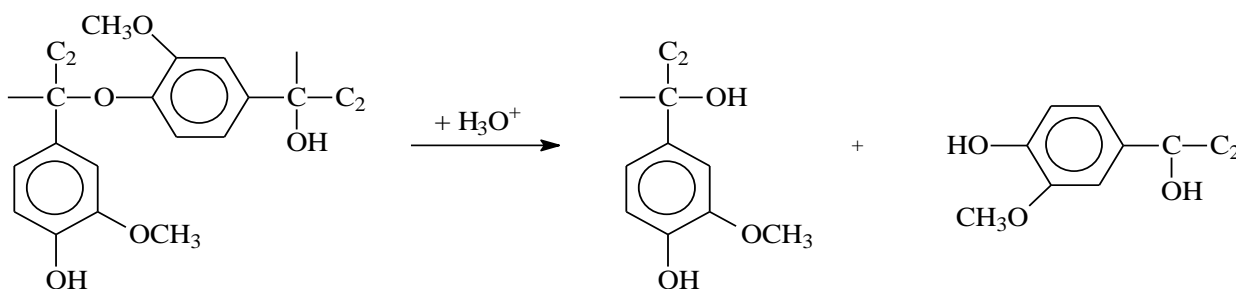
Низкомолекулярные полиозы взаимодействуют с лигнином по типу фенолоформальдегидных смол:



где R -  $\text{C}_4\text{H}_5(\text{OH})_4$ ,  $\text{C}_5\text{H}_7(\text{OH})_5$

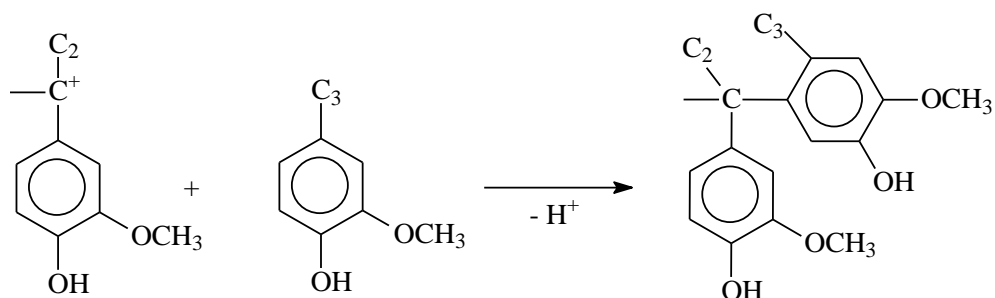
ФПЕ молекул лигнина, разрушенного в результате предобработки древесины, вступают в реакцию с образованием углерод-углеродных связей или другими словами в реакцию сшивания цепей. Образовавшиеся углерод-углеродные связи в значительной мере фиксируют межволоконное взаимодействие. Процесс протекает в две стадии [31].

На первой стадии отщепление ацетильных групп от гемицеллюлоз катализируют процесс гидролиза, который происходит по схеме:





Новые свободные фенольные гидроксильные группы активируют спиртовые группы в  $\alpha$ -положении, способные вступать в реакцию сшивания цепей по схеме:

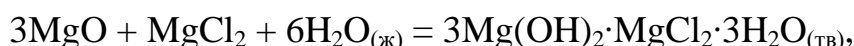


Межмолекулярное взаимодействие и водородные связи функциональных групп лигнина с полиозами дополняют межволоконное взаимодействие.

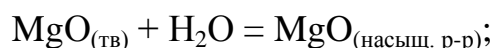
Вода служит пластификатором целлюлозы и других компонентов древесины, осуществляя свое действие по механизму пластификации полярных полимеров. Пластификация способствует набуханию древесных волокон, увеличению удельной поверхности и ее активации для последующего межволоконного взаимодействия [36].

### ***3.3.2 Процессы, происходящие со связующим при получении плитных материалов***

Процесс затворения магниального связующего имеет свои особенности. Так как оксид магния плохо растворим в воде, реакция гидратации сильно замедляется. Инициатором химического процесса затворения магниального связующего является водный раствор хлорида магния. В присутствие солей магния растворимость оксида магния увеличивается, так как происходит следующая реакция:



что в свою очередь способствует смещению равновесия в насыщенном растворе MgO вправо:



При твердении каустического магнезита на первой стадии происходит растворение  $MgO$  в  $MgCl_2$ , образуется насыщенный раствор. Далее проходят реакции гидратации и образуется перенасыщенный раствор, относительно гидратных новообразований  $Mg(OH)_2$  и  $3Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 3H_2O$ . Следующей стадией выделим кристаллизацию новообразований из пересыщенного раствора:  $Mg(OH)_2$ , р-р пересыщ.  $Mg(OH)_{2(тв)} \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 3H_2O_{(р-р)}$ , пересыщ.  $3Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 3H_2O_{(тв)}$ . Новообразования выделяются на поверхности частиц в виде гелеобразной массы с коагуляционной структурой. Параллельно проходит продолжение гидратации внутренних слоев вяжущего, сопровождающееся переходом коагуляционных структур в усовно-коагуляционные (схватывание вяжущего теста). Заключительной стадией процесса схватывания является: перекристаллизация, рост кристаллов новообразований, образование кристаллизационных структур или другими словами твердение [12–15].

Магнезиальные связующие представляют собой матрицу, обеспечивающую «остеклянение» плитных материалов. Они не вступает в реакции с наполнителем, но проникает между волокон древесины. Таким образом само плитообразование осуществляется за счет двух параллельно происходящих процессов:

- разрушение лигноуглеводных комплекса под действием кавитационного воздействия и высоких температур, с последующими реакциями поликонденсации по типу фенолоформальдегидных смол;
- проникновение между развитой поверхностью частиц наполнителя (древесины) магнезиальных связующих и их схватывание (твердение).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования после кавитационной предобработки были получены пресс-массы древесины сосны и получены композиционные плитные материалы с магниезальными вяжущими. Определены физико-механические характеристики полученных плитных материалов: прочность на изгиб, влагопоглощение и разбухание по толщине за 2 и 24 ч.

Выводы:

1. Впервые получены плитные материалы на основе опилок сосны, подвергнутых кавитационной предобработке и магниезального вяжущего, плотностью 1180–1570 кг/м<sup>3</sup>. Прочностные характеристики плитных материалов, полученных при температуре 165 °С и давлении 10 МПа до 2,9 раза выше, чем без применения кавитационной предобработки.

2. Установлено оптимальное соотношение наполнитель : связующие – 3 : 1. Прочность на изгиб уменьшается при увеличении массовой доли связующего до 1 : 3 с 22,5 до 19,8 МПа вследствие повышения хрупкости полученного материала. Разбухание по толщине за 24 ч с увеличением содержания связующего увеличиваются с 4,9 до 24,0 %.

3. Увеличение продолжительности прессования (от 5 до 15 мин) при давлении 10 МПа и температуре 165 °С приводит к увеличению прочности на изгиб в 1,45 раза и к незначительному ослаблению гидрофобных свойств (с 2,2 до 6,3 %) плитных материалов.

4. Определено, что уменьшение температуры прессования со 165 до 125 °С снижает физико-механические характеристики плитных материалов: в 1,2 раза прочность на изгиб, в 5,4 раза разбухание по толщине за 24 ч, что обусловлено недостаточными процессами стеклования магниезального связующего и малой скоростью поликонденсации основных компонентов древесины.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. II. СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2005. 1142 с.
2. Катраков И.Б. Древесные композиционные материалы без синтетических связующих. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2012. 164 с.
3. Никитин В.М. Химия древесины и целлюлозы / В. М. Никитин, А. В. Оболенская, В. П. Щеголев. М.: Лесная промышленность, 1978. 368 с.
4. Катраков И.Б. Получение пресс-масс и плитных материалов на основе кавитированного растительного сырья / И.Б. Катраков, В.И. Маркин, Н.Г. Базарнова // Известия Алт. гос. Ун-та. Барнаул, 2014. Т. 1. № 3. С. 204–208.
5. Артюкова А.Н., Лукина Ю.С., Сивков С.П. Синтез и исследование свойств магнезиально-брушитовых биоцементов // Успехи в химии и химической технологии, 2014. № 8 (157). Т. 28. С. 8–10.
6. Мурзин В. С. Технология композиционных материалов и изделий: учеб. пособие; Фед. агентство по образованию, ГОУ ВПО «ВГЛТА». – 2-е изд., испр. и доп. Воронеж, 2008. 111 с.
7. Чижова М.А. Чижов А.П., Криворотова А.И. Технология композиционных материалов и изделий. Часть 1. Технология композиционных материалов из древесных частиц и минеральных вяжущих: учеб. пособие для студентов высших учебных заведений. Красноярск: СибГТУ, 2012. 60 с.
8. Базарнова Н.Г. Методы получения лигноуглеводных композиций из химически модифицированного растительного сырья / Н.Г. Базарнова, В.И. Маркин, И.Б. Катраков, П.В. Колосов, Е.В. Калюта, М.Ю. Чепрасова // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2011. Т. LV, № 1. С. 4–9.
9. Кнепп Р., Дейли Дж., Хеммит Ф. Кавитация. М.: Мир, 1974. 688 с.

10. Катраков И.Б. Кавитация как экологический способ переработки отходов растительного сырья / И.Б. Катраков, Н.Г. Базарнова, В.И. Маркин, А.С. Лазарев // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: матер. V Всерос. конф. с междунар. участием (24–26 апреля 2012 г.) / [под ред. Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина]. Барнаул, 2012. С. 466.
11. Винник Н. И. Модифицированная древесина / Н. И. Винник. М.: Лесная промышленность, 1980. 160 с.
12. Федосенко И.Г. Использование сухих отходов деревообработки в производстве строительных материалов. Труды БГТУ. № 2. Лесная и деревообрабатывающая промышленность, 2014. № 2 (166).
13. Сафин Р.Р., Белякова Е.А., Разумов Е.Ю. Биоэнергетика и технология композиционных материалов: лабораторный практикум. Йошкар-Ола: Поволжский государственный технологический университет, 2015. 76 с.
14. Шамсутдинов Р.А. Разработка структуры древеснополимерного композита конструкционного назначения: дис. канд. хим. наук., Братский гос. университет. Братск, 2016 г.
15. Чижова М.А. Чижов А.П., А.И. Криворотова Технология композиционных материалов и изделий. Часть 2. Технология композиционных материалов из древесных частиц и минеральных вяжущих: учеб. пособие для студентов высших учебных заведений. Красноярск: СибГТУ, 2012. 44 с.
16. Никифоров В.М. Технология металлов и других конструкционных материалов: Учебник для техникумов. – 10-е изд., стер. СПб.: Политехника, 2015. 383 с.
17. Сафин Р.Г., Зиатдинова Д.Ф., Гайнуллина Д.Ш. Современные проблемы науки о заготовке и переработке древесины: учебное пособие. Изд-во: КГТУ, 2010. 200 с.

18. Герке Л.Н., Башкиров В.Н., Князева А.В. Древесиноведение: учебное пособие. М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. Казань: Изд-во КНИТУ, 2014. 104 с.
19. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные минеральные вяжущие материалы. Москва: Инфра-Инженерия, 2011. 544 с.
20. Шеина Т.В. Архитектурное материаловедение: учебное пособие / Т.В. Шеина; Самарск. гос. арх.-строит. ун-т. Самара, 2013. 347 с.
21. Основин В.Н. Строительные материалы и изделия: учебн. пособие / В.Н. Основин, Л.В. Шуляков. – 2-е изд. Минск: Выш. шк., 2009. 224с.
22. Сидоренко Ю.В., Коренькова С.Ф. Строительные материалы: учебное пособие. – Самарск. гос. арх.-строит. ун-т. Самара, 2008. 88 с.
23. Патент РФ. RU2202743 С 2. Роторный гидроударный насос-теплогенератор / Петраков А. Д., Радченко С. М., Яковлев О. П., 2001.
24. Патент РФ. RU2159901 С 2. Роторный насос-теплогенератор / Петраков А. Д., Санников С. Т., Яковлев О. П., 2000.
25. ГОСТ 10635-88. Плиты древесностружечные. Методы определения предела прочности и модуля упругости при изгибе. – Введ. 1989-01-01. М.: Изд-во стандартов, 1988. 16 с.
26. ГОСТ 10634-88. Плиты древесностружечные. Метод определения физических свойств. – Введ. 1989-01-01. М.: Изд-во стандартов, 1988. 16 с.
27. Кайнов П.А. Полимерные и связующие материалы в деревообработке: учебное пособие / П.А. Кайнов [и др.]; М-во образование и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. Казань: Изд-во КНИТУ, 2014. 144 с.
28. Волочко А.Т. Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы / Ф.Т. Волочко, К.Б. Подболотов, Е.М. Дятлова. Минск: Беларус. навука, 2013. 386 с.
29. Рачинский Ф.Ю. Техника лабораторных работ / Ф.Ю. Рачинский, Н.Ю. Рачинский. Л.: Химия, 1982. 315 с.

30. Юрьев Ю.К. Техника безопасности. Практические работы по органической химии / Ю.К. Юрьев. М.: Изд-во МГУ, 1964. 420 с.
31. Лазарев Н.В. Вредные вещества в промышленности. В 3 т. Т. 3. Справочник для химиков, инженеров и врачей / под общ. ред. Н. В. Лазарева, Э.Н. Левиной. М.: Изд-во Химия. 1976. 624 с.
32. Лазарев Н.В. Вредные вещества в промышленности. В 3 т. Т. 2. Справочник для химиков, инженеров и врачей / под общ. ред. Н. В. Лазарева, Э.Н. Левиной. М.: Изд-во Химия, 1976. 608 с.
33. DIN EN 312-2010. Плиты древесностружечные. Технические условия.
34. Леонович А.А. Физико-химические основы образования древесных плит / А.А. Леонович. СПб. : Химиздат, 2003. 192 с.
35. Базарнова Н.Г. Методическое пособие по химии древесины и ее основных компонентов. Барнаул: Изд-во АлтГУ, 2002. 50 с.
36. Методы получения лигноуглеводных композиций из химически модифицированного растительного сырья. Базарнова Н.Г., Маркин В.И., Колосов П.В., Катраков И.Б., Калюта Е.В., Чепрасова М.Ю. // Российский химический журнал. 2011. Т. LV. № 1. С. 4–9.
37. Голова О. П. Химические превращения целлюлозы при тепловом воздействии // Успехи химии, 1975. Т. 44. вып. 8. С. 1454–1474.
38. Роговин З.А. Химия целлюлозы. М.: Химия, 1972. 520 с.

## Последний лист ВКР

Выпускная квалификационная работа выполнена мной совершенно самостоятельно. Все использованные в работе материалы и концепции из опубликованной научной литературы и других источников имеют ссылки на них.

« \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018 г.

\_\_\_\_\_  
(подпись) (Ф.И.О.)