

**РАЗРАБОТКА БЕСКЛЕЕВОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА
НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ**

Ананьина Ирина Викторовна

кандидат химических наук,

доцент Высшей нефтяной школы

ФГБОУ ВО «Югорский государственный университет»

Ханты-Мансийск, Россия

E-mail: irina_ananina@mail.ru

Каблуков Денис Михайлович

инженер-лаборант ООО «РН-ГРП»,

Ханты-Мансийск, Россия

E-mail: irina_ananina@mail.ru

Объект исследования: композитные материалы, получаемые путем химической модификации растительной основы по бесклеевой технологии в процессе спекания.

Цель исследования: разработка методики получения плитных материалов на основе растительного сырья, обладающих повышенными прочностными и эксплуатационными свойствами.

Методы исследования: методом горячего прессования в присутствии химических реагентов-сшивателей, таких как карбамид и бензилхлорид, а также основного карбоната меди были получены плитные материалы, обладающие высокой прочностью на излом и повышенной пожаробезопасностью.

Основные результаты исследования: полученные материалы можно использовать в строительных целях и как замену ДСП и ДВП.

Ключевые слова: плитный материал, карбамид, бензилирование, прессование, древесина.

**DEVELOPMENT OF GLUE-FREE COMPOSITE MATERIAL
BASED ON PLANT RAW MATERIALS**

Irina V. Ananyina

Candidate of Chemical Sciences,

Associate Professor, Higher Oil School,

Yugra State University,

Khanty-Mansiysk, Russia

E-mail: irina_ananina@mail.ru

Denis M. Kablukov

Laboratory Engineer at LLC RN-GRP,

Khanty-Mansiysk, Russia

E-mail: irina_ananina@mail.ru

Objects of research: composite materials obtained by chemical modification of the plant base using glueless technology in the sintering process.

Purpose of research: to develop a method for obtaining board materials based on plant raw materials with increased mechanical strength characteristics and exploitative properties.

Methods of research: by hot press molding technology in the presence of crosslinking chemicals (urea, benzylchloride, basic cupric carbonate) were obtained board materials with high fracture strength and increased fire safety.

Main results of research: obtained materials can be used for construction purposes and as a replacement for flakeboard and fiberboard.

Keywords: board material, carbamide, benzylation, press molding, wood.

Введение

Одной из основных проблем при производстве изделий из древесины является невозможность использования быстрорастущих деревьев в связи с тем, что они имеют низкую плотность древесины. Кроме того, при использовании в качестве исходного сырья древесины хвойных пород появляется необходимость в предварительной подготовке в виде обессмоливания, что несет дополнительные расходы.

Целью настоящей работы являлась разработка способа получения бесклеевого композитного материала на основе растительных материалов.

Композитный материал – это многокомпонентный материал, имеющий в своём составе не менее двух компонентов, которые существенно различаются по своим физическим и химическим свойствам. Основным преимуществом композитного материала является большая прочность и меньшая стоимость по сравнению с другими материалами.

Сотрудниками Алтайского государственного университета были получены древесные пластики путем взаимодействия гидротермически обработанной древесной щепы с карбамидом с последующим горячим прессованием [1]. Авторами было установлено, что оптимальное содержание карбамида в получаемом материале должно составлять порядка 20–25 %, что позволяет получать материал с пониженным водопоглощением и водоразбуханием. Также было установлено, что карбамид проявляет себя не только как модификатор древесины, но и как противогрибковое средство.

Методом ИК-спектроскопии было доказано, что карбамид вступает в химическое взаимодействие с компонентами древесины, и модифицирование происходит за счет протекающих поликонденсационных процессов [1].

Полученный материал превосходил по своим свойствам выпускаемые промышленностью материалы на основе древесины, однако при этом у него был существенный недостаток – сложная технология производства, что значительно увеличивает энергозатраты и, как следствие, повышает стоимость продукции.

Сотрудникам Воронежской государственной лесотехнической академии путем введения стабилизаторов в древесину перед ее прессованием удалось повысить ее формоустойчивость [2]. Прессование древесины проводят с целью получения материалов на основе мягких пород древесины, по своим свойствам не уступающих твердым породам древесины. Обработку проводили водным раствором карбамида, затем прессовали и сушили полученный продукт. Для ускорения сшивания лигнина с другими компонентами древесины были использованы поливиниловый спирт, полиэтиленгликоль, силоксаны и другие добавки.

Наиболее оптимальным вариантом оказалось использование малеиновой кислоты: карбоксильные группы участвуют в реакциях поликонденсации, а двойная связь – в реакциях полимеризации. В результате этого могут образовываться сшитые структуры, которые придают продукту такие ценные свойства, как высокая формостабильность и минимальное объемное разбухание.

Сотрудниками Братского государственного университета было установлено, что лигнин образует новые углерод-углеродные связи как в кислой, так и в щелочной среде, что по сути является сшивкой, и при этом как следствие наблюдается изменение его физико-химических свойств [3]. Однако для начала процесса сшивки необходимо произвести его активацию с

помощью 40 %-ного водного раствора карбамида, 20 %-ного раствора перекиси водорода или аммиачной воды. Авторами было установлено, что наилучший результат показал 40 %-ный раствор карбамида. Предполагают, что взаимодействие происходит между активным водородом амидной группы с карбоксильными и гидроксильными группами.

Группой ученых из Мэрилендского университета был предложен способ обработки древесины с целью ее уплотнения, который заключался в сульфитной варке древесины в растворе сульфита и гидроксида натрия [4]. Таким образом удалось удалить из древесины значительную часть лигнина и гемицеллюлоз. Затем образец несколько раз прокипятили в деионизованной воде и подвергли горячему прессованию при 100 °С. В результате такой обработки образец стал в 5 раз тоньше и в 11,5 раза прочнее.

Результаты и обсуждение

Учитывая результаты литературных данных, было принято решение получать композитный материал из измельченного сырья, что позволит значительно снизить стоимость конечного продукта за счет снижения энергозатрат и времени производственного цикла, к тому же стоимость опилок значительно ниже, и они всегда представлены на рынке практически в неограниченном количестве.

В начале исследования были проведены бензилирование и обработка карбамидом исходного сырья с целью придания продукту термопластичности. Для этого был использован метод высокотемпературной пропитки бензилхлоридом и карбамидом [5, 7].

Методика эксперимента заключалась в предварительной обработке опилок древесины 15 %-ным раствором гидроксида натрия, тщательной промывке водой и высушивании при 60 °С. Затем подготовленные таким образом древесные опилки заливали водным раствором карбамида или бензилхлоридом и выдерживали при температуре 110 °С в течение 24 часов, полученные образцы промывали водой и сушили при 60 °С.

Прессование проводили при 170 °С в течение 19 часов, давление 17 кг/см². Полученный продукт обладал неудовлетворительными прочностными характеристиками – рассыпался в руках. Таким образом, в результате первого этапа исследования было установлено, что предложенная модификация сырья не является эффективным способом получения продукта.

Следующим этапом исследования было проведение химической модификации растительного сырья непосредственно в процессе прессования. Это было обосновано тем, что лигнин является реактопластом в результате происходящих в нем процессов сшивки в условиях проведения реакции [7, 9]. А целлюлоза при высокой температуре освобождается от обвязки лигнина вокруг своей структуры и за счет набухания становится более подвижной, что позволяет ей связываться с соседними цепями для повышения прочности материала [6]. Было решено добавить в состав реакционной смеси диметилсульфоксид (ДМСО) в качестве влагоудерживающего агента для разбухающей целлюлозы.

Предварительно была приготовлена смесь из карбамида, раствора аммиака, основного карбоната меди и ДМСО. После этого в раствор помещали навеску древесных опилок, реакционную массу загружали в пресс-форму и нагревали. В результате были получены образцы со значительно большей прочностью по сравнению с предыдущим методом.

Однако у продукта появился существенный недостаток: из-за применения ДМСО в составе образец приобрел характерный неприятный запах, что осложнило бы потенциальное внедрение продукта в производство. И кроме того, в составе образца содержалось много меди, вследствие чего появилась необходимость корректировки состава модификатора.

Было проведено два исследования: изменение состава компонентов модификатора и изменение условий горячего прессования.

Первым шагом было решение вопроса о целесообразности содержания меди и диметилсульфоксида в получаемых образцах. Проведенные испытания показали, что исключение ДМСО из состава модификатора практически не изменяет характеристики материала, а при уменьшении содержания меди наблюдается заметное снижение прочностных характеристик.

При этом увеличение массы добавляемого карбамида до массы, равной половине массы навески древесины, позволило избежать падения прочности, что дало возможность уменьшить содержание меди до 1-2 % от массы конечного продукта. Увеличение добавляемого карбамида до массы, равной массе навески древесины, позволило сократить содержание меди в конечном продукте до 0,3-0,5 %. Дальнейшее увеличение содержания карбамида было нецелесообразным по экономическим причинам [8].

Следующим шагом было исследование условий спекания. Увеличение времени спекания образцов привело к тому, что полученные образцы стали обугливаться и, как следствие, теряли прочностные качества. Увеличение температуры при сохранении времени спекания привело к такому же результату. Увеличение температуры с одновременным уменьшением продолжительности спекания привело к получению образцов с низкими прочностными характеристиками.

Увеличение давления при спекании до 20 кг/см² позволило получить очень прочные образцы, которые при одинаковой толщине слоя превосходили по своим характеристикам ДСП и ДВП по прочности на излом [10].

Поскольку проведенные испытания на древесных опилках показали высокую эффективность получаемых материалов, было решено провести аналогичные исследования на других видах растительного сырья: мох сфагнум, папоротник спорофит и пшеничная солома. При этом возникла необходимость в изменении технологии подготовки исходного сырья, так как полученные материалы получились низкого качества.

При использовании мха и папоротника сырье предварительно измельчали до размера частиц 40–50 мкм. После чего смешивали с модификатором и подвергали спеканию. Состав модификатора и условия спекания не меняли.

В случае использования соломы в качестве исходного сырья возникли трудности за счет того, что стебли соломы имеют неоднородную слоистую структуру, вследствие чего измельчение значительно затруднялось. Было принято решение предварительно перемолотую солому отделить от твердых крупных частиц. Материал просеивали через сито с размером ячейки 3 мм. Затем просеянная часть повторно перемалывалась. Образцы помещались в пресс-форму и выдерживались при 170 °С и давлении в 17 кг/см² в течение 18 часов.

В результате были получены образцы композитного материала на основе мха, папоротника и соломы. При этом образцы, получаемые на основе папоротника, были низкого качества. В процессе спекания они растрескивались по всей структуре и давали значительную усадку. Поэтому папоротник оказался непригодным для данной технологии получения композитного материала в качестве исходного сырья.

Помимо этого, было проведено исследование о влиянии на прочностные характеристики получаемых материалов процесса предварительного обессмоливания древесины. Было установлено, что образцы, полученные на основе обессмоленной древесины, равнозначны по своим характеристикам образцам на основе необессмоленной древесины.

При исследовании прочностных характеристик полученных образцов композитных материалов в первую очередь была исследована их способность выдерживать воздействие агрессивных химических сред. Параллельные испытания проводили и для широко используемых аналогичных материалов для объективного сравнения.

Проведение испытания представляло собой полное погружение образца в исследуемую среду. Все образцы показали близкие результаты с незначительной разницей в скорости взаимодействия с химическими веществами.

Вначале были проведены испытания промышленных образцов композитных материалов: ДСП, ДВП и фанеры. При воздействии серной кислотой с концентрацией 80 % и 92 % все исследуемые образцы обуглились. При контакте с концентрированной азотной кислотой все образцы начали разрушаться. В случае же с концентрированной соляной кислотой, с водой, раствором щелочи, а также раствором муравьиной кислоты образцы сначала набухали, а затем также разрушались. При погружении в среду четыреххлористого углерода или бензола видимых изменений отмечено не было.

Композитные материалы, полученные по бесклеевой методике, показали значительно лучшие результаты. Главное отличие заключалось в том, что для их разрушения потребовалось значительно больше времени.

Одним из самых важных эксплуатационных свойств материала является его способность к горению, в связи с чем был проведен тест на возгораемость материала в открытом пламени. Для этого образец вносили в пламя спиртовки до начала уверенного горения, затем образец выносили из пламени и оценивали его горение как: горение не изменяется в значительной степени после выноса из пламени, значительно ухудшается и самопроизвольное гашение пламени.

Как и следовало ожидать, фанера имеет высокую горючесть – пламя не погасло после выноса из пламени спиртовки, ДСП и ДВП обладают значительно меньшей горючестью – их пламя значительно ослабло после выноса из пламени спиртовки и при этом имело тенденцию к самогашению. Лучшие результаты оказались у образцов на основе из модифицированного сырья: все они самопроизвольно гасли в течение первых 10 секунд.

Еще один тест был проведен в пламени газовой горелки, где температура пламени составляет 1300–1350 °С. Исследуемый образец находился в пламени горелки до тех пор, пока не покрывался в значительной степени углями красно-оранжевого цвета и не начинал обильно дымиться и гореть. После этого он выносился из пламени горелки, и оценивалось время до его самогашения.

В результате проведенных испытаний было установлено, что повышенной пожаробезопасностью обладает образец на основе мха, пламя которого гасло в течение 7 секунд после выноса из пламени горелки. Больше времени – 13 секунд – требовалось для погасания пламени у образца на основе древесины, а для образца на основе соломы потребовалось 22 секунды. При этом образцы не выгорали – при их разломе была отчетливо видна граница разрушения материала и не пострадавшие области.

Также было отмечено такое явление, как омеднение материала при тушении водой тлеющего или горящего образца. Очевидно, это происходит в результате взаимодействия образующихся при горении угарного газа и углерода с присутствующим в составе образцов оксида меди. Важно отметить, что омеднение приводит к металлизации волокон образца по всей структуре, где была достигнута необходимая температура, но при этом какой-либо способности к электропроводности не было зафиксировано. Это можно объяснить крайне тонким слоем металлизации и его неоднородностью.

В результате исследования прочностных характеристик было установлено, что образцы разрушались при нагрузке на линию разлома длиной 50 мм и толщиной 8 мм при следующих нагрузках: образец на основе древесины – 6 кг, на основе мха – 5 кг, на основе соломы – 8 кг.

Данные этих испытаний показывают, что прочностные характеристики определяются в том числе структурой исходного сырья.

Образец на основе мха обладает высокой твердостью в связи с тем, что его мелкие частицы способны очень плотно упаковываться в процессе прессования, но при этом образец обладает повышенной хрупкостью и неспособностью выдерживать нагрузки на излом.

Образец на основе древесины является более прочным за счет волокнистой структуры. При этом наибольшей прочностью обладает образец, полученный на основе соломы, за счет того, что в структуре материала имеется два основных вида волокон: вытянутые частицы повышают прочность на излом, а короткие делают материал более плотным, а следовательно, придают материалу твердость.

Заключение и выводы

Разработан метод получения бесклеевого плитного материала, который заключается в горячем прессовании растительного сырья в присутствии модифицирующих реагентов – карбамида и бензилхлорида.

Добавление карбамида позволяет увеличить прочностные характеристики получаемых материалов, а использование для модифицирования бензилхлорида позволяет придать получаемым материалам термопластичность и гидрофобность.

Были определены оптимальные условия получения бесклеевого композитного материала на основе растительного сырья различного происхождения: давление – 20 кг/см², температура – 170 °С, продолжительность – 18 часов.

По результатам испытаний было установлено, что полученные материалы превосходят по прочности и твердости ДВП и ДСП, при этом наибольшей прочностью обладает образец, полученный на основе соломы.

Литература

1. Базарнова, Н. Г. Влияние мочевины на свойства прессованных материалов из древесины, подвергнутой гидротермической обработке / Н. Г. Базарнова, А. И. Галочкин, В. С. Крестьяннико. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – 1997. – № 1. – С. 17–21.
2. Шамаев, В. А. Стабилизация форм и размеров прессованной древесины химическими методами / В. А. Шамаев, В. В. Златоустовская, А. С. Копытин. – Текст : непосредственный // Лесной журнал. – 2014. – № 2. – С. 25–28.
3. Ремизова, Л. А. Активация гидролизного лигнина как модифицирующего ком. – Текст : непосредственный // SWorld. – 2015. – № 4. – С. 21–30.
4. Jianwei, Song. Processing bulk natural wood into a high-performance structural material / Song Jianwei, Chen Chaoji, Zhu Shuze // Nature. – 2018. – №5 54. – P. 224–228.
5. Губина, С. Вискоза и лиоцелл: два воплощения целлюлозы / С. Губина, В. Стокозенко. – Текст : непосредственный // Наука и жизнь. – 2018. – № 5. – С. 56–59.
6. Шамаев, В. А. Исследование древесины осины, модифицированной мочевиной / В. А. Шамаев. – Текст : непосредственный // Химия древесины. – 1977. – № 4. – С. 101–105.
7. Шамаев, В. А. Химические изменения древесины при модифицировании ее мочевиной / В. А. Шамаев. – Текст : непосредственный // Химия древесины. – 1984. – № 4. – С. 34–38.
8. Абдуазимов, Х. А. Переработка растительной биомассы / Х. А. Абдуазимов. – Текст : непосредственный // Химия природных соединений. – 2001. – № 2. – С. 91–95.
9. Саипов, З. К. О взаимодействии лигнина с мочевиной / З. К. Саипов. – Текст : непосредственный // Химия древесины. – 1976. – № 2. – С. 78–80.
10. Баяндин, М. А. Повышение деформативности хвойной древесины с целью гнутья : диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук : 21.05.2005 / М. А. Баяндин. – Красноярск, 2005. – 151 с. – Текст : непосредственный.