

ДРЕВЕСНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА НЕОРГАНИЧЕСКОМ СВЯЗУЮЩЕМ

А.Н. ОБЛИВИН, *проф. МГУЛ, д-р техн. наук*⁽¹⁾,
М.В. ЛОПАТНИКОВ, *доц. МГУЛ, канд. техн. наук*⁽¹⁾,
С.М. ТАРАСОВ, *доц. МГУЛ, канд. техн. наук*⁽¹⁾

lopatnikov@mgul.ac.ru

⁽¹⁾ ФГБОУ ВО «Московский государственный университет леса»
141005, Московская обл., г. Мытищи-5, ул. 1-я Институтская, д. 1, МГУЛ.

При решении задач, связанных с получением экологически чистых древесных композиционных материалов, возникает вопрос о возможности замены синтетического органического полимера как основного связующего компонента композита на более экологически чистые аналоги. Как частный случай авторы рассматривают возможность замены применяемых в производстве древесных композиционных материалов карбамидоформальдегидных смол на неорганическое связующее в виде жидкого стекла. Авторы отмечают, что при замене в технологии производства древесных композитов на основе синтетического органического полимера только на жидкое стекло, используемое в качестве связующего, не удастся получить древесные композиционные материалы, обладающие достаточной влагостойкостью и предлагают использовать в качестве связующего жидкое стекло на натриевой основе, а в качестве отвердителя жидкого стекла – полиоксиалюминат натрия, который значительно повышает связующую способность жидкого стекла и устраняет многие его недостатки, что является достаточно обоснованным технологическим решением поставленной задачи. Приведенный в работе подход к получению древесных композиционных материалов на неорганическом связующем позволяет разработать математическую модель, описывающую изменение его свойств в процессе изготовления.

Ключевые слова: древесные композиционные материалы, карбамидоформальдегидная смола, неорганическое связующее, жидкое стекло, полиоксиалюминат натрия.

При решении задач, связанных с получением экологически чистых древесных композиционных материалов, возникает вопрос о возможности замены синтетического органического полимера как основного связующего компонента древесного композита на более экологически чистые аналоги.

Так, при производстве древесно-стружечных плит в качестве связующего, в основном, используются карбамидоформальдегидные смолы, которые по окончании технологического процесса производства, находясь уже в отвержденном состоянии, достаточно продолжительное время выделяют в окружающую среду свободный формальдегид.

Достаточно перспективным направлением исследований для решения проблемы эмиссии свободного формальдегида при производстве и эксплуатации древесно-стружечных плит является замена карбамидоформальдегидных смол жидким стеклом на натриевой основе. Однако разработка технологических параметров производства такого древесного композиционного материала и изучение его свойств подразумевает проведение целого комплекса исследовательских работ.

В настоящий момент это направление изучено недостаточно, и проведение научных исследований в данной области позволило бы решить проблему, по крайней мере, для части применяемых на сегодняшний день плитных материалов на древесной основе в мебельном производстве и строительстве.

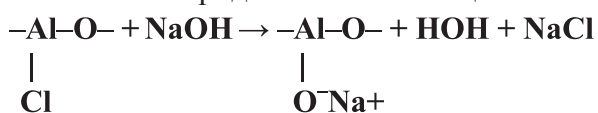
Проведя анализ литературы по данному направлению, мы на начальном этапе исследования предлагаем рассмотреть технологию производства древесных композиционных материалов на неорганическом связующем и провести численный эксперимент по предложенной математической модели, представленной в работе [1].

Технология производства древесных композиционных материалов на неорганическом связующем подразумевает подготовку древесины измельчением на рубительных машинах до щепы размеров: длина 10–60 мм, ширина 30 мм (толщина не нормируется) с дальнейшим измельчением с помощью центробежных стружечных станков с целью получения высококачественной плоской стружки и затем высушиванием её до конечной влажности 2–3 %.

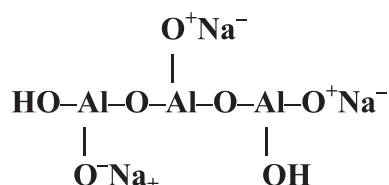
В производстве древесных композиционных материалов на неорганическом связующем, помимо использования в технологическом процессе неделовой древесины, возможно использование отходов лесопиления, которые образуются при разделке бревен на лесопильных рамах, при обрезке досок и их раскрое, отходы фанерного производства, представляющие собой карандаши и шпонрванину, отходы мебельного производства, включающие станочную стружку, опилки и пыль. Допускаемое содержание коры и гнили в сырье может составлять не более 5 % [2].

Для замены карбамидоформальдегидного связующего нами предлагается использовать жидкое стекло на натриевой основе в виде 55–60 %-го раствора с модулем 2,6–2,9 и плотностью 1460–1520 кг/м³, доведенное 45 %-ой концентрации смешением с водой при комнатной температуре.

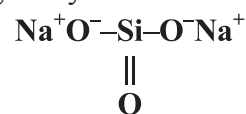
Одним из возможных отвердителей жидкого стекла (щелочного силиката натрия) в условиях прессования древесных композиционных материалов может выступить полиоксисиликат натрия, пробные образцы которого были синтезированы нами. Есть несколько возможных путей получения этого продукта, но наиболее качественные продукты с преимущественно стабильными свойствами образуются при реакции промышленно выпускаемого полиоксихлорида алюминия со щелочью



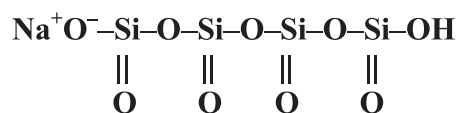
Степень поликонденсации образующегося продукта невысока и редко превышает 4. Большинство групп данного продукта ионизировано, однако реакцию его получения надо останавливать на той стадии, когда в молекуле полиоксисиликата натрия еще имеются свободные гидроксилы, для чего при синтезе необходим контроль pH. Приблизительная формула конечного продукта в этом случае выглядит следующим образом



Промышленный силикат натрия для повышения устойчивости выпускается с большим содержанием свободной щелочи, поэтому гидроксильные группы в исходном продукте отсутствуют



В условиях смешивания с древесной стружкой и последующим прессованием неизбежно падение pH силиката натрия и образования производных коллоидной кремниевой кислоты (другие названия – активная кремниевая кислота, силиказоль, наносиликат). Данные процессы сопровождаются постепенной поликонденсацией силиката натрия с образованием продуктов подобно следующему:

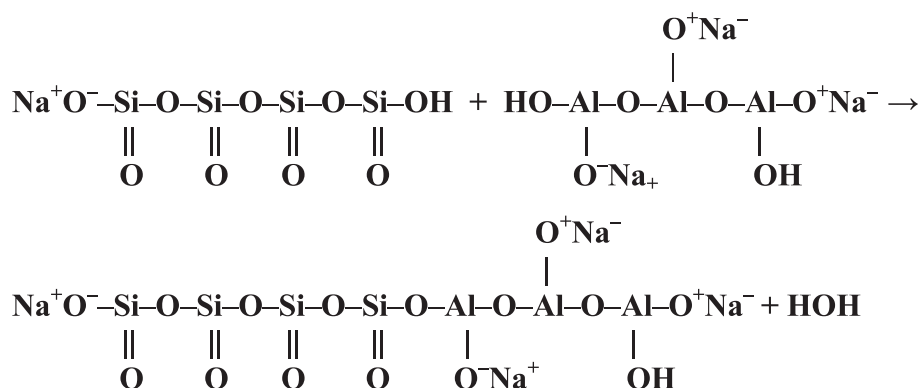


Активная кремниевая кислота обладает хорошими связующими свойствами, позволяющими использовать ее как в технологии целлюлозных, так и других материалов. Дальнейшее сшивание производных кремниевой кислоты приводит к образованию сшитых конденсированных продуктов, нерастворимых в воде и не обладающих связующими свойствами.

Наши исследования показывают, что на основе только одного жидкого стекла, используемого в качестве связующего, не удастся получить древесные композиционные материалы, обладающие достаточной влагостойкостью. Это можно объяснить тем, что силикат натрия в сильно щелочной среде практически не имеет функциональных групп, которые могли бы активно взаимодействовать с макромолекулами целлюлозы и другими компонентами древесины с образованием прочных связей между древесными частицами, не разрушаемыми впоследствии водой. Вероятно, адгезия молекул отвержденного силиката натрия по отношению к древесине носит характер электростатического взаимодействия и при этом практически не образуются ни координационные, ни тем более ковалентные связи.

Одной из задач нашего исследования был выбор отвердителя для силиката натрия, который позволил бы ему образовывать с компонентами древесины более прочные связи и более устойчивые к разрушению при взаимодействии с водой. Одним из отвердителей, предложенных нами, является вышеописанный полиоксиалюминат натрия. Выбор был обусловлен следующими его достоинствами: способностью к поликонденсации с силикатом натрия при определенных условиях; сильными комплексообразующими свойствами иона алюминия; наличием свободных гидроксиль-

ных групп, способных образовывать координационные и, возможно, ковалентные связи с функциональными группами компонентов древесины; щелочным характером полиоксиалюмината натрия, при смешении с силикатом натрия и древесными частицами, позволяющими предотвратить слишком быструю поликонденсацию неорганического связующего, ведущую к резкому падению связующих свойств. В очень упрощенном виде начало реакции поликонденсации производных силиката натрия с полиоксиалюминатом натрия можно представить следующим образом:

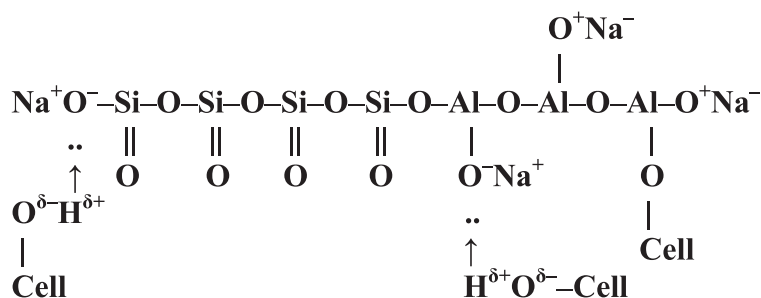


На более глубокой стадии реакции в условиях прессования древесных композиционных материалов число гидроксильных групп в образующемся неорганическом высокомолекулярном веществе увеличивается еще до начала образования коллоидных структур, так как происходит падение pH в системе в результате пропитки связующим древесины и началом его взаимодействия с компонентами древесины.

Координационное взаимодействие комплексных солей алюминия, в частности с гидроксильными группами целлюлозы, описанное в литературе, дополнительно исследовалось в наших более ранних публикациях и не нуждается в подробном разборе. Следует

только отметить, что помимо классических координационных (водородных) связей здесь могут образовываться ионно-ковалентные связи, водостойкость которых еще выше. Образующийся комплекс осаждается и закрепляется на целлюлозном волокне, в результате чего происходит связывание древесных частиц между собой [3].

При этом следует отметить, что ионизированный алюминат или силикат способен к образованию координационных связей с гидроксильными группами макромолекулы целлюлозы, а гидроксильные группы, находящиеся при атоме алюминия, способны к образованию ионно-ковалентных связей.



Таким образом, предложенный нами отвердитель значительно повышает связующую способность жидкого стекла и устраняет многие его недостатки. Разработка технологии получения древесных композиционных материалов по предложенному нами методу находится в данный момент на стадии исследования.

Как показал произведенный научный поиск по теме использования неорганических полимеров в качестве связующих для материалов различного рода, эта тема также разрабатывается в ведущих научно-исследовательских институтах всего мира. Однако, судя по публикациям в данной области, недостаточное внимание уделяется структурированным алюмосиликатам именно в качестве связующих, чаще всего предполагается рассматривать отвержденные алюмо- или обычные силикаты в виде грубодисперсной фазы в качестве носителей для других полимерных комплексов. В то же время, на наш взгляд, большое внимание в работах [4–10] уделяется неорганическим полимерам на основе редкоземельных металлов, которые достаточно дороги и широкое использование их в промышленности не представляется возможным, а также соединениям тяжелых комплексобразующих металлов кадмия, галлия, олова, меди, платины и др., которые не только дороги, но и токсичны для человека и окружающей среды. Предлагаемые же нами технология легко реализуема на экологически чистом и широко доступном сырье.

По предлагаемой нами технологии жидкое стекло и отвердитель необходимо перемешать до равномерной массы непосредственно перед смешиванием древесной стружки и жидкого стекла. После смешения древесно-клеевая масса направляется на формирование стружечного пакета и далее на горячее прессование. Температура прессования 160 °С, продолжительность прессования 1 мин/мм готового изделия, давление 2 МПа.

Проведенные предварительные опыты показали, что для изготовления древесных композиционных материалов на неорганическом связующем состав компонентов мо-

жет варьироваться в следующей пропорции (масс.%): древесные частицы 50–60 %; жидкое стекло 30–40%; отвердитель 5–10%. Для получения оптимального соотношения компонентов в композиции необходимо провести дополнительный комплекс натурных испытаний.

При разработке математической модели, описывающей процесс изготовления древесного композиционного материала, необходимо учитывать химические реакции, возникающие при отверждении неорганического связующего, а также перемещение влаги в материале в составе парогазовой смеси. Необходимо отметить, что при наличии химических реакций может выделяться значительное количество неконденсирующихся газов, и поэтому необходим их учет при перемещении и взаимной диффузии с водяным паром. Основные подходы к моделированию процесса изготовления древесных композиционных материалов были описаны нами ранее в работе [1].

Для решения системы уравнений, приведенной в [1], для различных граничных условий необходимо экспериментально исследовать теплофизические характеристики древесного композиционного материала, коэффициенты переноса, а также определить коэффициенты, входящие в уравнение кинетики отверждения неорганического связующего.

Проведенный предварительный численный эксперимент показал, что замена карбомидоформальдегидных смол при производстве древесно-стружечных плит вполне возможна при соблюдении параметров технологических режимов, которые несколько отличаются от параметров производства древесно-стружечных плит на карбомидоформальдегидных связующих. После проведения натурного эксперимента можно будет ответить на вопрос о необходимости разработки нового оборудования или возможности осуществления предлагаемой технологии изготовления плит на действующих предприятиях при проведении необходимой модернизации существующего оборудования.

Библиографический список / References

1. Обливин, А.Н. Длительная прочность композиционных материалов / Обливин, А.Н., Лопатников М.В. // Вестник МГУЛ – Лесной вестник, 2012. – № 7 – С. 19–25. Oblivin A.N., Lopatnikov M.V. *Dlitelnaya prochnost kompozitsionnykh materialov* [Long-term strength of composite materials]. Moscow State Forest University Bulletin – Lesnoy Vestnik, 2012, № 7. pp 19-25.
2. Вьюнков, С.Н. Технология древесных плит с использованием связующего на основе жидкого стекла: дис. ... канд. техн. наук. – С-Пб., 1999. – 109 с. Vyunkov S.N. *Tekhnologiya drevesnih plit s ispolzovaniem svyazuyushogo na osnove zhidkogo stekla: dis. ... kand. tehn. nauk* [The technology of wood-based panels with a binder based on water glass. Dis. ... kand. tehn. nauk]. S-Pb., 1999. 109 pp.
3. Тарасов, С.М. Полиоксихлорид алюминия в технологии целлюлозных композиционных материалов: дис. ... канд. техн. наук. Moscow: МГУЛ, 2004. – 163 с. Tarasov S.M. *Polioksikhlorid alyuminiya v tekhnologii tsellyuloznykh kompozitsionnykh materialov: dis. ... kand. tehn. nauk* [Polyoxychloride of aluminium in technology of cellulose-content composite materials: Dis. ... kand. tehn. sci]. Moscow: MSFU, 2004. 163 pp.
4. Non-organic/polymer fiber composite and method of making same: United States Patent 5091252, 1992. –10 p.
5. Inorganic Polymers: © 2010 The Gale Group, Inc. All rights reserved. – 2 p.
6. Multifunctional Silver Nanoparticles-Decorated Silica Functionalized with Retinoic Acid with Anti-Proliferative and Antimicrobial Properties / Madalina Tudose and other // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. – 2016. – pp. 1–10.
7. Investigation of Characterization and Mechanical Performances of Al₂O₃ and SiC Reinforced PA6 Hybrid Composites / S. Sathees Kumar, G. Kanagaraj // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. – July 2016, Volume 26, Issue 4, pp 788-798.
8. Synthesis of an Organic-Inorganic Alq₃-Based Hybrid Material by Sol-Gel Method / Sina Modiri and other / Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. – July 2015, Volume 25, Issue 4, pp 680-686.
9. Synthesis of Multifunctional Silica Composites Encapsulating a Mixture Layer of Quantum Dots and Magnetic Nanoparticles / Wooyoung Park and other // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. –January 2014, Volume 24, Issue 1, pp 78-86.
10. Synthesis and Characterization of Copper(II)-Cysteine/SiO₂-Al₂O₃ as an Efficient and Reusable Heterogeneous Catalyst for the Oxidation of Aromatic Alcohols / Farzad Zamani, Elham Izadi // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. –November 2013, Volume 23, Issue 6, pp 1501-1510.

WOOD COMPOSITE MATERIALS OF INORGANIC BINDERS

Oblivin A.N., Prof. MSFU, Dr. Sci. (Tech.)⁽¹⁾; **Lopatnikov M.V.**, Assoc. Prof. MSFU, Ph.D. (Tech.)⁽¹⁾; **Tarasov S.M.**, Assoc. Prof. MSFU, Ph.D. (Tech.)⁽¹⁾

lopatnikov@mgul.ac.ru

⁽¹⁾ Moscow State Forest University (MSFU), 1st Institutskaya st., 1, 141005, Mytischki, Moscow reg., Russia

When solving problems related to obtaining eco-friendly wood composite materials, there arises a question about the possibility of replacing synthetic organic polymer used as a binder composite component with more environmentally-friendly counterparts. As a special case the authors consider the possibility of replacing urea-formaldehyde resins, used in the production of wood composite materials, with the inorganic binder in the form of liquid glass. The authors note that, when the synthetic organic polymer used in the wood composites production technology is replaced only with liquid glass applied as a binder, it is not possible to obtain wood composite materials with a sufficient moisture resistance; thus, they suggest using liquid sodium glass as a binder and poly-oxy sodium alluminate as a hardener of liquid glass, which significantly enhances the binding ability of liquid glass and eliminates many of its shortcomings; so, it becomes quite a reasonable technological solution of the problem. The approach to producing the wood composite materials with inorganic binders, considered in this article, allows us to develop a mathematical model describing the change of its properties during the manufacturing process.

Keywords: wood composite materials, urea-formaldehyde resin, an inorganic binder, liquid glass, poly-oxy sodium aluminate.