

На правах рукопису

ФЕДОРОВА
Ніна Василівна

**ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ЗАХИСТУ
ЛІСОМАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ВІДХОДІВ
ЛІСОХІМІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ**

Спеціальність 05.21.05 — «Технологія і устаткування
деревообробних виробництв, деревинознавство»

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Дисертація є рукописом.

Робота виконана у відділі сушіння та захисту деревини Українського науково-дослідного інституту механічної обробки деревини.

НАУКОВІ КЕРІВНИКИ:

доктор технічних наук, професор Іноземцев Г. Б.,
кандидат технічних наук Лосіцький С. Ф.

ОФІЦІЙНІ ОПОНЕНТИ:

академік Академії наук технологічної кібернетики України,
доктор технічних наук, професор Гірник М. Л.,
кандидат технічних наук Сагаль С. З.

ПРОВІДНЕ ПІДПРИЄМСТВО:

Івано-Франківський Державний проектно-конструкторський технологічний інститут

Захист відбудеться « 27 » Вересня 1994 р. на засіданні спеціалізованої вченої ради К 068.29.02 в Українському державному лісотехнічному університеті за адресою: 290057, м. Львів, вул. Пушкіна, 103, зал засідань.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Українського державного лісотехнічного університету за адресою: 290057, м. Львів, вул. Пушкіна, 101.

Автореферат розісланий « 15 » листопада 1994 р.

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00778780 (.)

ЛННБ ім. В. Стефаника
АН України

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Т. А. Носовський

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Проблема раціонального використання лісоматеріалів у значній мірі залежить від ефективності застосування захисних засобів. Беручи до уваги, що втрати деревини під час зберігання досягають 30-35 %, дослідження ефективних шляхів її захисту є актуальною проблемою. Розв'язання задачі особливо важливе для України, лісистість якої не перевищує 13,6 %, через що збереження лісоматеріалів у таких обставинах набуває народогосподарчого значення. Необхідність вирішення її підтверджується даними у цілому по країнах СНД, в яких дефіцит деревини сягає 40 млн.м³.

Одним з ефективних шляхів вирішення цих задач є захист круглого лісу від розтріскування та біопшкоджень. Відомі захисні покриття на основі фенолоформальдегідної смоли та деревиносоляного пеку не вирішують головних проблем – ефективного захисту лісоматеріалів, ресурсозбереження, створення нових безвідходних технологій. В умовах дефіциту сировинних ресурсів стає все більш актуальною проблема створення ефективних захисних покриттів на базі промислових відходів. Особливе місце серед таких матеріалів займають відходи лісохімічних виробництв, основним компонентом яких є суміш кубових залишків, що отримуються під час дистиляції та диспропорціонуванні соснової каніфолі – каніфольна окислена смола /КОС/. Практика захисту лісоматеріалів з використанням КОС у торцевих покриттях ефективно вирішує проблеми захисту, ресурсозбереження та екології.

У цьому зв'язку набувають особливого значення відомості про закономірність формування структури й властивостей захисних покриттів, встановлення фізико-хімічних закономірностей взаємодії між компонентами композиції, що зумовлюють ефективність захисту лісоматеріалів від розтріскування й біопшкоджень, а також відомості про рішення технологічних та інших задач, які пов'язані з отриманням захисних покриттів на базі відходів лісохімічних виробництв. Викладене зумовило тему дисертаційної роботи. Робота виконувалася у межах Державного плану економічного й соціального розвитку України з науки і техніки на 1986 р., розділ IX, позиція 02.04, у відповідності з всесоюзним координаційним планом НДР та ДДР у галузі захисту деревини.

Мета роботи. Підвищення ефективності зберігання лісоматеріалів, розробка засобів і технологій їх захисту на основі відходів лісохімічних виробництв.

Наукова новизна. Теоретично обгрунтовано і експериментально доведено ефективне використання відходів лісохімічних виробництв, зокрема КОС, у захисних покриттях. При цьому на основі теоретичних та експериментальних досліджень доведено вплив КОС на структурування при вмісті КОС більш як 10 мас. ч. Встановлено, що у межах вмісту бакелітового лаку близько 5 мас. ч. відбувається перерозподіл мікмолекулярних водневих зв'язків, що забезпечує можливість ефективного використання малих добавок бакелітового лаку в рецептурах захисних покриттів. Система б а к е л і т о в и й л а к - п е к о в и й л а к - К О С утворює гетерофазну структуру, при цьому ступінь мікрофазного поділу корелює з вмістом КОС. Результати досліджень підтверджені методами електронної мікроскопії та ІК-спектроскопії.

Встановлено, що електрохімічна активність плівки покриттів обумовлена структурою, тобто щільністю упаковки макромолекул, що обумовлює їх захисно-дифузійні властивості. Доведено доцільність та ефективність дослідження захисно-дифузійних властивостей покриттів у залежності від електрохімічної активності плівки. Запропоновано методику її визначення в залежності від електрофізичних параметрів захисних покриттів на деревині: ємності C , електричного опору R , тангенса кута діелектричних втрат $\tan \delta$, частоти змінного струму f .

Встановлено залежність формування захисних покриттів від температури розм'якшення T_p КОС. Отримано доказ застосування бакелітового лаку в'язкістю, що перевищує 180 с, для рецептур, які забезпечують більш ефективні захисні покриття. При цьому збільшення діапазону в'язкості забезпечує більш раціональне використання бакелітового лаку.

Теоретично обгрунтовано, розроблено і практично реалізовано рецептуру захисної суміші з врахуванням ефекту взаємодії бакелітового та пексового лаків і КОС, яка забезпечує високі вологозахисні та адгезійні властивості покриттів, їх біостійкість. Рецептуру захисної суміші захищено авторським свідоцтвом.

Запропоновано математичну модель, яка встановлює вплив складових на властивості покриттів, і проведено оптимізацію рецептури суміші.

Розроблено принципово новий метод визначення вологозахисних властивостей покриттів, що заснований на втраті маси зразків і

обумовляє можливість визначення структурних змін в захисних покриттях.

Запропоновано рекомендації виробництва і використання захисної суміші та розроблено необхідну НТД для технології її виробництва.

Достовірність результатів досліджень підтверджено застосуванням стандартизованих і ряду принципово нових методів, обробкою експериментальних результатів за допомогою статистичних методів аналізу з використанням ЕОМ і практичної реалізацією під час виробництва захисної суміші.

Практична цінність та реалізація результатів роботи. На основі низькомолекулярних сполук, зокрема бакелітового та пекового лаків і КОС, розроблено захиску суміш БНК, а.с. № І630889, яка забезпечує ефективний захист лісоматеріалів від розтріскування та біопшкоджень. Показано, що використання КОС дозволило продовжити життєздатність суміші, зменшити її витрати на одиницю обробленої поверхні.

В результаті поліпшення вологозахисних та адгезійних властивостей покриттів до вологої деревини значно поліпшилась якість її захисту. Зменшення у рецептурі кількості бакелітового лаку знизило вміст вільного фенолу і, відповідно, шкідливості суміші для людей, що з нею працюють, та навколишнього середовища. Це сприяє рішенню проблеми ресурсозбереження та екології.

Розроблено принципово новий метод визначення вологозахисних властивостей покриттів, який реалізовано в ГОСТ 27475 "Составы влагозащитные и влагозащитно-антисептические для защиты торцов лесоматериалов. Метод определения влагозащитных свойств". Цей метод дозволяє визначити проникність покриттів за втратою маси зразків обробленої деревини.

Розроблено нормативно-технічну документацію на захисну суміш /ТУ ОП І3-542І656-38-89/ і організовано дослідне виробництво. Запропоновано рекомендації з технології використання захисної суміші. Запропонована суміш витримала виробничі випробування для захисту круглого лісу літньої та зимової заготівель і пиломатеріалів на Свалявському ЛХК й Мікгірському ЛК, результати яких дозволили продовжити строки зберігання круглого лісу від розтріскування й біопшкоджень. При атмосферному сушінні пилома-

теріалів знизилось розтріскування букових чорнових заготовок а в поєднанні із затіненням дозволило попередити їх розтріскування. Результати виробничих випробувань дозволили рекомендувати захисту суміш для промислового виробництва, яке планується на Свалявському ЛХК.

Апробація роботи. Основні результати наукових досліджень доповідалися і обговорювалися на ХЛП та ХУШ науково-технічних конференціях "Научно-технический прогресс в лесной и деревообрабатывающей промышленности" /Київ, 1989 р., 1991 р./; на всесоюзній науково-технічній конференції молодих вчених та спеціалістів "Пути повышения эффективности деревообрабатывающих производств" /Архангельськ, 1989 р./; на науково-технічній конференції "Підвищення технічного рівня лісопромислового виробництва і освоєння нової техніки" /Івано-Франківськ, 1992 р./.

Публікації. По матеріалах дисертації опубліковано п'ятнадцять робіт, отримано 4 авторських свідоцтв.

Структура та обсяг дисертації. Робота складається із вступу, п'яти розділів, основних висновків, списку літератури та додатків. Загальний об'єм 189 сторінок у тому числі 16 таблиць, 20 рисунків, 15 додатків, список літератури включає 167 назв, з них 37 на іноземних мовах.

ЗМІСТ РОБОТИ

У першому розділі подано короткий огляд літературних відомостей з теми дисертаційної роботи і обґрунтовано задачі досліджень.

Розглянуто причини руйнування свіжозрубаних лісоматеріалів, способи захисту їх від розтріскування і біопшкоджень. Показана перевага застосування вологого способу зберігання лісоматеріалів шляхом нанесення торцевих покриттів.

Аналіз досліджень впливу торцевих покриттів на захист лісоматеріалів від розтріскування та біопшкоджень виявив, що відомі захисні покриття не забезпечують довготривалого захисту, високої адгезії до поверхні свіжозрубані вологої деревини. Вміст у рецептурах покриттів дефіцитної сировини у значних кількостях перешкоджає їх широкій реалізації. Брак відомостей про використання промислових відходів у рецептурах захисних покриттів підтверджує доцільність та необхідність проведення досліджень у цьому напрямку. При цьому не можна не враховувати неоднорідність рівнів дос-

ліджень, в яких наведено тільки якісні або тільки кількісні характеристики покриттів, або їх практичне застосування.

Відсутність досліджень, що обумовляють захисні властивості покриттів, які формуються на поверхні свіжозрубаної вологої деревини, з позиції структурної будови плівки не дозволяє розвинути науковий підхід до проблеми прогнозування ефективності їх захисту. Це спонукало зосередити зусилля на дослідженні факторів, які визначають ефективність захисних покриттів, можливість регулювання яких забезпечить науковий підхід до створення вискоелективних засобів захисту лісоматеріалів від розтріскування та біопшкоджень.

В результаті аналітичного огляду наукових відомостей визначені наступні задачі досліджень:

- розробити методи підвищення ефективності захисту лісоматеріалів від розтріскування та біопшкоджень;
- вивчити вплив низькомолекулярних сполук на процес формування покриттів, встановити фактори, які впливають на їх захисні властивості;
- дослідити і розробити суміш для захисту лісоматеріалів на основі низькомолекулярних сполук, провести оптимізацію її складу;
- дослідити стійкість покриттів до мікробіологічного руйнування;
- розробити технології виробництва захисної суміші;
- розробити практичні рекомендації щодо застосування захисної суміші.

Другий розділ присвячено теоретичним дослідженням, що спрямовані на відшукування шляхів підвищення ефективності захисту лісоматеріалів від розтріскування та біопшкоджень.

Аналіз досліджень впливу субстрата основи на властивості покриттів виявив, що їх структура і адгезія до поверхні основи зумовлені умовами адсорбційної взаємодії на межі плівка-основа і залежить від текстури, хімічної активності основи, повноти формування контакту в адгезійному шарі.

Приймаючи до уваги, що захисне покриття формується на поверхні свіжозрубаної деревини, зроблено аналіз комплексу параметрів, що зумовляють досягнення повноти контакту під час взаємодії плівкоутворювача та основи.

Умови взаємодії плівкоутворювача та основи, що забезпечують повноту контакту, розглянуто нами шляхом аналізу виразу

$$H = K \leq \cos \varphi / (\sigma \cos \varphi) \quad /1/$$

Аналізуючи вираз /1/ бачимо, що глибина затікання у значній мірі залежить від часу підйому Σ до встановлення гідростатичної рівноваги стовпа рідини. Час підйому Σ може бути визначений на основі рівняння Пуазейля:

$$\Sigma = 2\eta l^2 / (r \cos \varphi) \quad /2/$$

Аналізуючи вирази /1, 2/ бачимо, що повнота контакту заповнення нерівностей та пор поверхонь основи залежить не тільки від φ - кута нахилу капіляра /кут змочування/, r - радіуса капіляра /пори/, l - довжини капіляра, але й від η - в'язкості, ρ - питомої ваги, σ - поверхневого натягу рідини, що наноситься на деревину, тобто фактично властивостями плівкоутворювача.

У свою чергу захисні властивості покриттів, що нанесені на поверхню лісоматеріалів, зумовлені рядом факторів, головними з яких є проникність та адгезія до субстрату. Виконання досліджень механізму дифузії рідини через покриття показали, що ступінь рухомості молекулярних ланцюгів, які зумовлюють структуру плівки, є одним з основних факторів впливу на проникність покриття та його адгезію до субстрату.

В результаті виконаних досліджень встановлено можливість підвищення захисних властивостей покриттів на основі низькомолекулярних сполук /НМС/. Встановлено, що введення у полімери різними способами певних кількостей НМС призводить до значного структуровання, чим забезпечується підсилення системи. Так, наприклад, введення аеросилу у процесі синтезу поліуретанів, запропоноване автором, захищене а.с. № 951864, сприяє адгезійній міцності, поліпшує фізико-механічні властивості композиції. Підвищення ефективності покриття на основі поліефірних смол може бути забезпечене також введенням модифікованих оксидів. Ці рішення захищені а.с. №№ 1010094, 1092935. Поліпшення декоративних, експлуатаційних властивостей покриттів обумовлене каталітичним впливом оксидів на процеси структуровання.

Структурування системи можливе при введенні у плівкоутворювач низькомолекулярних вуглеводневих олігомерів, які мають реакційноздатні полярні функціональні групи. Особливості сполук, що мають реакційноздатні групи, розглянуті нами з позицій взаємодії їх з молекулами плівкоутворювача та основи, що зумовлено утворенням водневих зв'язків /Н-зв'язків/, які є відповідальними за надмолекулярну структуру покриттів й утворюються при наявності функціональних груп, наприклад, $-OH$, $-COOH$, $-CO\sqrt{N_2}$, $-\sqrt{CO}$ та ін.

Введення реакційноздатних олігомерів у плівкоутворювач створює передумови отримання високоєфективних захисних покриттів, оскільки Н-зв'язки, що утворюються, підвищують інтегральну полярність системи. При цьому знижується в'язкість плівкоутворювача, підвищується змочуюча властивість, збільшується площа контактуючих поверхонь, що сприяє утворенню більш "сильного" граничного шару. Крім цього, зниження внутрішніх напруг сприяє збільшенню щільності упаковки макромолекул, при цьому формується більш однорідна упорядкована менш дефектна структура, яка забезпечує високий дифузійний бар'єр плівки.

Викладені вище теоретичні передумови повністю підтверджені дослідженням внутрішньоструктурних зв'язків, що утворюються під час взаємодії компонентів захисної композиції, методами ІК-спектроскопії та електронної мікроскопії. Аналіз спектрів складових компонентів захисної композиції - бакелітовий лак /Б/, пековий лак /П/, КОС /К/ - вказує на наявність в них реакційноздатних груп. Так, на ІК-спектрі КОС відмічено збільшення інтенсивності смуг поглинання у межах $2,69 \text{ см}^{-1} \cdot 10^3 - 3,08 \text{ см}^{-1} \cdot 10^3$, що підтверджує наявність асоційованих ОН-груп. Максимум смуг поглинання при $3,31 \text{ см}^{-1} \cdot 10^3$ при дослідженні бакелітового лаку та $3,39 \text{ см}^{-1} \cdot 10^3$ при дослідженні пекового лаку зумовлений валентними коливаннями ОН-груп /табл. І/.

Суміш таких компонентів, як правило, у повному діапазоні сумісна й має нижню критичну температуру змішування.

Спектр бінарних композицій, що вміщують бакелітовий та пековий лаки /БП/, являє собою накладання спектрів індивідуальних компонентів. Зрушення максимуму смуги /ОН/ у нижньочастотну зону на 40 см^{-1} /табл. І/ супроводжується, зниженням відносної інтен-

Таблиця І

Положення максимуму смуги валентних коливань асоційованих
ОН-груп у спектрах композицій

Вихідні компоненти	ν /ОН/, $\text{см}^{-1} \cdot 10^3$	Композиція, відношення мас.ч.	ν /ОН/, $\text{см}^{-1} \cdot 10^3$
Пековий лак	3,39	БП 5:80	3,36
Бакелітовий лак	3,31	БП 10:80	3,35
Каніфольна окислена смола	2,69	БПК 5:80:5	3,35
	3,08	БПК 5:80:15	3,33
		БПК 10:80:10	3,33

сивності низькочастотного максимуму валентних коливань С=О-груп, що може бути наслідком перерозподілу у системі міжмолекулярних водневих зв'язків при введенні 5 мас.ч. бакелітового лаку у пековий лак. При цьому зрушення максимуму смуги асоційованих ОН-груп до низькочастотної зони свідчить про утворення більш сильних водневих зв'язків. Зниження відносної інтенсивності низькочастотної компоненти карбамідного поглинення знаходиться у протиріччі з цим твердженням, але не виключено, що паралельно з перерозподілом міжмолекулярних взаємодій у системі відбуваються хімічні реакції. Збільшення бакелітового лаку у композиції практично не змінює положення максимуму валентних коливань асоційованих ОН-груп /табл. І/.

Дослідження спектра композиції БПК /бакелітовий, пековий лаки, КОС/, яка містить мінімальну кількість /5 мас.ч./ КОС, показали, що максимум смуги асоційованих ОН-груп розміщений при інтенсивності смуги $3,35 \text{ см}^{-1} \cdot 10^3$. Це практично співпадає з таким у спектрі бінарних систем БП /табл. І/, що дозволяє говорити про незначний вплив у межі малих добавок КОС на перерозподіл міжмолекулярних водневих зв'язків. Введення у суміш бакелітового та пекового лаків 10...15 мас.ч. КОС зміщує максимум смуги асоційованих ОН-груп у низькочастотні межі на 20 см^{-1} у порівнянні з таким у бінарній композиції БП і на 60 см^{-1} у відношенні до смуги чистого пеку /табл. І/, це свідчить про взаємодію компонентів захисної композиції з утворенням міжмолекулярних водневих зв'язків по лінії ОН-груп, що обумовлене збільшенням вмісту КОС.

Дослідження структури вказаних компонентів у композиції методом електронної мікроскопії підтверджує вплив КОС на структурування системи у межах вмісту ІО...І5 мас.ч. Так, аналіз поверхневих шарів бакелітового та пекового лаків показав відсутність виражених структурних елементів, у той час як поверхневі шари композиції БПК мають однорідну глобулярну структуру. Структура поверхневих шарів композиції БП також має глобулярну структуру, але, у відміну від БПК має вклучення неправильної форми і не є однорідною. Глобулярна структура поверхневих шарів БПК свідчить про об'єднання їх КОС.

Структура об'ємних шарів суттєво відрізняється від поверхневих, але у цілому спостерігається кореляція між змінами складу речовини й структури поверхневих та об'ємних шарів. Так само як і поверхневі, об'ємні шари бакелітового та пекового лаків практично не мають розвинутих структурних елементів. Об'ємні шари БПК, що містить ІО...І5 мас. ч. КОС, у значній мірі структуровані і є гетерофазними. При вмісті 5 мас.ч. КОС об'ємні шари композиції зберігають глобулярну структуру поверхневих шарів, хоч і мають різні розміри структурних елементів, що свідчить про слабе структурування системи. Об'ємні шари композиції БП мають також гетерофазну структуру, але менш виражену, ніж композиції БПК.

Аналіз структури композицій БПК дозволяє уявити її як матрицю пека, в якій розподілена фаза, що утворена бакелітовим лаком і КОС, при чому КОС у найбільшій мірі впливає на перерозподіл системи міжмолекулярних водневих зв'язків і структурування системи.

Результати проведених морфологічних досліджень підтверджують теоретичні передумови впливу вуглеводневих олігомерів, що мають реакційноздатні групи зокрема КОС, на структурування системи. Процес структурування обумовлений ОН-групами, які сприяють перерозподілу внутрішньо- та міжмолекулярних водневих зв'язків. Однорідна глобулярна структура захисних композицій, що містить ІО...І5 мас.ч. КОС, дозволяє стверджувати, що під час формування покриттів підвищиться захисно-дифузійний бар'єр і адгезія їх до субстрату.

Беручи до уваги ефективність використання КОС у суміші бакелітового та пекового лаків, обґрунтовано вибір суміші речовин

для покриттів, що забезпечує захист лісоматеріалів від розтріскування та біопшкоджень.

Третій розділ містить основні методологічні положення й безпосередньо дослідження, пов'язані з властивостями покриттів на основі низькомолекулярних сполук, які підтвержували можливість розробки нової захисної суміші.

Суміш для дослідження виготовляли на лабораторному експериментальному устаткуванні. Під час вивчення технологічних показників суміші, утворених ними покриттів, використовували переважно стандартизовані методи. Методом ґратчатих надрізів /ГОСТ І5І40/ визначали адгезію покриттів до деревини, при вивченні біостійкості покриттів до пливчатого домового грибу за основу брали ГОСТ І67І2. При дослідженні стійкості покриттів до комплексу ґрунтових руйників використали методику, запропановану Горшиним С.Н., Крапивінов І.Г. Для визначення захисно-дифузійних властивостей покриттів запропоновано методику визначення електрохімічної активності півки в залежності від електрофізичних параметрів захисного покриття на деревині: смності, електричного опору, тангенса кута діелектричних втрат, частоти змінного струму /ГОСТ 9.509/. При дослідженні вологозахисних властивостей покриттів нами запропоновано принципово новий метод, що обумовлює можливість визначення структурних змін у захисних покриттях. Критерієм оцінки вологозахисних властивостей покриттів, що утворені сумішами, є їх здатність перешкоджати випаровуванню вологи з вологи деревини під час зберігання й сушіння. Метод визначення полягає у витримуванні вологих зразків деревини, що вкриті сумішами на протязі 30 діб при температурі $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$, відносній вологості повітря $65 \pm 2\%$ і визначенні втрати їх маси за рахунок випаровування вологи у порівнянні з контрольними зразками деревини /без покриттів/ та зразками деревини, що вкриті сумішшю-еталоном. Для визначення зміни маси покриття на протязі досліду суміш наносили на попередньо зважені з погрішністю не більше 0,01 г скляні пластинки /по 3 у кожному варіанті досліду/. Визначення втрати маси зразків деревини, що вкриті досліджуваними сумішами та сумішшю-еталоном, а також контрольні зразки деревини зважували з погрішністю не більше 0,01 г через 3 години, а потім на 3, 10, 20, 30-ту добу після нанесення покриттів. У ці строки зважували скляні пластинки. Результати досліджень вира-

жали у вигляді відносної величини вологозахищеності, приймаючи вологозахищеність суміші -еталону за одиницю, а досліджуваної суміші - як відношення середньої втрати маси зразків деревини, вкритих сумішшю -еталоном, до середньої втрати маси зразків деревини, вкритих досліджуваною сумішшю. Новизна, ефективність, практичне застосування методу підтвержені не тільки експериментально, а й мають визнання й впровадження /ГОСТ 27475/.

Як основи використовували зразки бука розміром $/50 \times 50 \times 50_{\pm 2}/$ мм й зразки берези розміром $/20 \times 20 \times 0,5_{\pm 0,2}/$ мм. Значення параметру шорсткості поверхні $/R_{m \max}/$ не повинне перевищувати 40 мкм за ГОСТ 7016.

Як об'єкти досліджень у роботі були використані речовини на основі НМС, зокрема, КОС, яка є сумішшю кубових фракцій, отриманих при дистиляції та диспропорціонуванні соснової каніфолі. Основним компонентом вихідної композиції використовували феноло-формальдегідну смолу у вигляді бакелітового лаку марки ЛБС-1, ЛБС-2 за ГОСТ 901 та пек деревносмоляний за ТУ ІЗ-4000-І77-І64-83.

Дослідження залежності захисно-дифузійних властивостей покриттів /водопоглинання, дифузія води через покриття/ від вмісту КОС показали складність протікання у часі механізму взаємодії покриттів з водою. При цьому поява екстремальних точок і характер всієї залежності пояснюється неоднорідною дефектною структурою по товщині й площі плівки внаслідок адсорбційної взаємодії плівкоутворювача з основою і структурними особливостями тонких гетерогенних плівок покриттів.

Встановлено, що зі збільшенням вмісту КОС від 5 до 15 мас.ч. зменшується водопоглинання з 23,8% до 5,3%, швидкість дифузії води через покриття з $11,6 \cdot 10^{-11}$ м²/с до $1,9 \cdot 10^{-11}$ м²/с, поліпшуються вологозахисні властивості, при цьому втрата маси зразків зменшується з 27,0% до 14,9%. Підсилення системи пояснюється утворенням на межі покриття-деревина структурованого шару різної щільності упаковки молекул. Так, введення мінімальної кількості /5 мас.ч./ КОС формує порівняно рихлий граничний шар 5,7 мкм через те, що на цій товщині швидкість дифузії води зникається з $9,6 \cdot 10^{-11}$ м²/с до $0,2 \cdot 10^{-11}$ м²/с. Збільшення вмісту КОС до 10 мас.ч. формує більш щільний граничний шар 1,8 мкм, швидкість ди-

фузії води на цій товщині знижується з $3,3 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ до $0,06 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$. Максимальний вміст КОС у композиції /15 мас.ч./ приводить до значного росту електричного опору покриття, зниженню швидкості дифузії води й навіть до її припинення біля граничного шару. Швидкість дифузії води через деревину після проходження нею покриття, що вміщує 10 мас.ч. КОС, значно вища, ніж через деревину після проходження покриттів, які містять 15 мас.ч. КОС, що підтверджує наявність більш щільного структурованого граничного шару. Збільшення вмісту КОС посилює структурування, при цьому знижується частка вільного об'єму композиції, що утруднює дифузії молекул води.

Дослідження змін у часі величини тангенса кута діелектричних втрат, електричного опору, які характеризують структуру плівки, її проникність, дозволяє дати більш повне уявлення про вплив КОС на процес структурування покриттів. Високі показники тангенса кута діелектричних втрат, значне падіння електричного опору покриттів, які містять 5 мас. ч. КОС /рис. 2,3, крива/ свідчать про відносно легке протікання процесу дифузії води через покриття, що обумовлене слабким структуруванням. Встановлено, що на першій стадії процесу взаємодії води з плівкою, внаслідок дифузії води через покриття, що містять 10 мас.ч. КОС, спостерегаємо порівняно швидке падіння електричного опору, потім воно стабілізується й повільно знижується /рис. 3, крива 2/, що пояснюється слабким структуруванням за рахунок збіднення на КОС поверхневих шарів покриття і значним структуруванням граничного шару. Низьке значення тангенса кута діелектричних втрат, значний ріст електричного опору покриттів, які містять 15 мас.ч. КОС /рис. 2,3, крива 1/, підтверджує високий ступінь структурування покриттів. Плавний характер зміни кривих вказує на те, що під час взаємодії води з плівкою відбувається розподіл молекул між її структурними елементами, при цьому суцільність її не порушується.

Проведені дослідження можливостей розширення діапазону в'язкості свідчать, що застосування бакелітового лаку в'язкість, що перевищує 180 с по ВЗ-246/4/, забезпечує адгезійні та вологозахисні властивості покриттів, що, кінець кінцем, сприяє більш раціональному його використанню. Дослідженнями встановлений вплив КОС на реологічні, вологозахисні та адгезійні властивості покриттів. Так, наприклад, підсилення системи спостерігається з мінімальним вмістом КОС /5 мас.ч./, при цьому зменшується в'язкість суміші у 1,5-1,6 рази, збільшується адгезія на 2 бали.

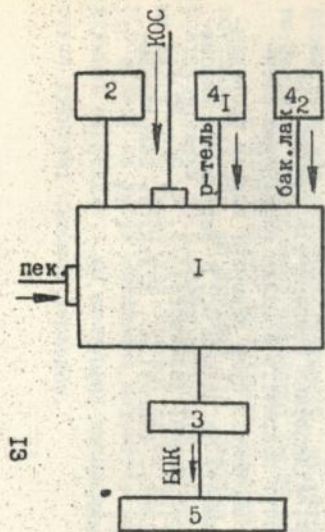


Рис. 1. Схема технологічного процесу виготовлення захисних сумішей:
 1 - реактор з мішалкою;
 2 - дефлегматор;
 3 - насос ЦНП;
 4 - напірні баки;
 5 - емкість для зберігання суміші

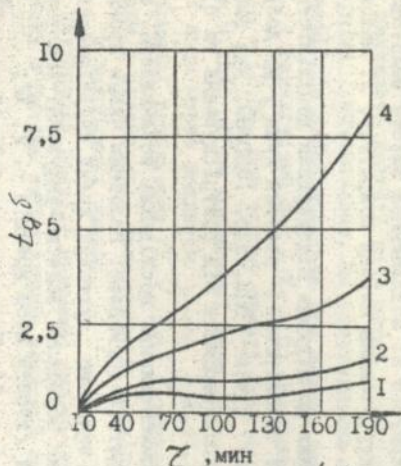


Рис. 2. Залежність $tg \delta$ від вмісту КОС у покритті:
 1 - 15 мас.ч. КОС;
 2 - 10 мас.ч. КОС;
 3 - базове покриття;
 4 - 5 мас. ч. КОС

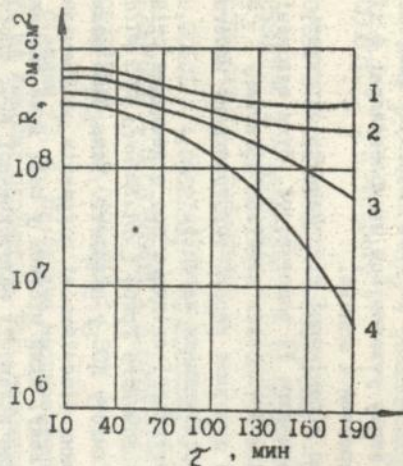


Рис. 3. Залежність електричного опору R від вмісту КОС у покритті:
 1 - 15 мас.ч. КОС;
 2 - 10 мас.ч. КОС;
 3 - базове покриття;
 4 - 5 мас.ч. КОС

Дані явища обумовлені наявністю адгезійно-активних ОН-груп, які сприяють зменшенню вільної енергії на межі розподілу фаз, більш сильному контакту, при якому утворюються міжмолекулярні й хімічні взаємодії плівкоутворювача і основи. .

Беручи до уваги, що лісохімічні підприємства отримують КОС з різном ζ_r , яка зумовляє її властивості, були виконані дослідження, що дозволили встановити найбільш ефективну ζ_r , яка рівна 176-95/°С, що зумовляє високі вологозахисні властивості покриттів з одночасним підвищенням адгезії.

Дослідження з біостійкості свідчать про підвищення стійкості покриттів до пливчатого домового грибу *Coniophora cerebella* sch: при збільшенні вмісту КОС у покритті. Така сама закономірність, тобто підвищення біостійкості покриттів зі зменшенням кількості бакелітового лаку, який містить у собі дуже сильний лд - фенол, і збільшенням кількості малотоксичної КОС, спостерігається й щодо стійкості до комплексу ґрунтових руйнівників. Підвищення біостійкості покриттів зі збільшенням вмісту малотоксичної КОС обумовлене структуруванням плівки покриттів, її малюпроникність.

Результати проведених досліджень підтвердили доцільність використання КОС у системі "бакелітовий - пековий лак", що дозволило розробити нову захисну суміш БПК, а.с. 1630889, яка забезпечує ефективний захист лісоматеріалів від розтріскування та біопшкоджень.

Результатами експериментальних досліджень встановлено, що захисні властивості покриттів обумовлені головним чином проникністю плівки. При цьому виявлено суттєвий вплив співвідношення компонентів суміші, яке обумовлює захисно-дифузійні властивості покриттів: вологозахисні /втрата маси зразків -, У, %/
поглинення води покриттям - V , %; швидкість дифузії води через покриття - \sqrt{V} , Д.10⁻¹¹ м²/с.

Дослідження впливу співвідношення компонентів суміші на захисно-дифузійні властивості покриттів з ціллю визначення оптимального співвідношення компонентів були виконані шляхом проведення багатofакторного експерименту за планом В₃. В результаті виконаних розрахунків отримані регресивні залежності /3, 4, 5/, де Х₁, Х₂, Х₃ - фактори, що варіюють, відповідно, кількість бакелітового та пекового лаків і КОС.

$$\begin{aligned}
Y &= 429,8525I + 2,648229X_1 - 9,63088X_2 - 5,87274X_3 - \\
&- 0,1298202X_1^2 + 0,0595709X_2^2 + 0,2336209X_3^2 - 0,00747X_1X_2 + \\
&+ 0,00037X_1X_3 - 0,0015771X_2X_3 \quad /3/ \\
&= 430,35178 + 0,341262X_1 - 9,6630325X_2 - 3,824722X_3 + \\
&+ 0,053301X_1^2 + 0,0585752X_2^2 + 0,1043752X_3^2 - 0,0133614X_1X_2 + \\
&+ 0,0038864X_1X_3 + 0,0080682X_2X_3 \quad /4/ \\
&= 250,3060I + 4,030218X_1 - 6,0116505X_2 - 2,868418X_3 - \\
&- 0,1739702X_1^2 + 0,0375074X_2^2 + 0,0772574X_3^2 - 0,014135X_1X_2 - \\
&- 0,013615X_1X_3 + 0,0074425X_2X_3 \quad /5/
\end{aligned}$$

З рівнянь /3, 4, 5/ бачимо неоднозначний вплив факторів, що варіюють на вихідні параметри. Так, наприклад, з факторів, що варіюють, найбільший вплив виявляє КОС / X_3 / через те, що збільшення параметра X_3 зумовлене зменшенням втрати маси зразків, водопоглинання, швидкості дифузії води через покриття. Оптимізацією рецептури суміші встановлено, що ефективність покриттів для захисту лісоматеріалів забезпечується при такому вмісті компонентів /мас.ч./: бакелітовий лак - $X_1 = 5$; пековий лак - $X_2 = 8I,44$; КОС - $X_3 = 12,85$. При такому складі речовин втрата маси зразками $U_{min} = 9,12\%$; об'єм поглиненої води $V_{min} = 6,48\%$; швидкість дифузії води через покриття $\sqrt{V_{min}} = 2,47 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$.

Отримані результати / Y, \sqrt{V}, \sqrt{V} / враховані нами під час проектування і організації виготовлення дослідної партії захисної суміші у виробничих умовах.

У четвертому розділі наведено результати експериментальних досліджень з питань виготовлення захисної суміші та її застосування.

На промисловому устаткуванні /рис. I/, яке принципово не відрізняється від експериментального, на основі бакелітового, пекового лаків та каніфольної окисленої смоли виготовили захисну суміш.

Спостереження за лісоматеріалами літньої та зимової заготівель виявили, що круглий ліс, зокрема бука, має захист від розтріскування та біопшкоджень при дворазовому нанесенні суміші на торці. При цьому ліс зимової заготівлі зберігається строком 3,5 місяці за умови нанесення покриттів не пізніше першого квітня, літньої заготівлі - до наступних похолодань, при яких сповільнюються руйнівні процеси деревини.

Застосування нової суміші для захисту циліоматеріалів зменшує розтріскування чорнових меблевих заготовок під час атмосферного сушіння на 8,1% від загальної кількості, а в поєднанні із затіненням повністю запобігає розтріскуванню. При наступному камерному сушінні розтріскування торців заготовок додатково знижується ще на 4,3%.

Виробничі випробування задовільно узгоджуються з експериментальними дослідженнями, які прийняті для прогнозування ефективності покриттів. При цьому підтверджена достовірність застосованих методик визначення захисних властивостей покриттів, зокрема методики визначення вологозахисних властивостей, яка розроблена за участю автора й реалізована у ГОСТ 27475 "Составы влагозащитные и влагозащитно-антисептические для защиты торцов лесоматериалов. Метод определения влагозащитных свойств".

Основов розробки нормативно-технічної документації стали виробничі випробування, а.с. № 1630889, що у результаті дозволило розробити: ТУ ОП ІЗ-542І656-36-89 "Состав влагозащитно-антисептический БПК для защиты древесины. Технические условия", проект ціни на суміш БПК, технологічний регламент виготовлення суміші БПК.

Результати виробничої апробації захисної суміші дослідної партії на ряді підприємств дали можливість приступити до організації промислового виготовлення, яке планується розпочати на Свалявському ЛХК.

У п'ятому розділі викладено результати техніко-економічних досліджень. Встановлено, що ефективність зумовлено низьков показників: збільшення життєздатності суміші /при в'язкості 20 с по ВЗ-246/4/ зберігається понад 6 місяців/, збільшення продуктивності під час механізованого нанесення на 27-28%, зменшення витрат на одиницю поверхні в 1,3 рази, зменшення вмісту вільного фенолу у 5 разів / зменшення небезпеки/.

Ряд наведених вище результатів характеризує чисто якісні поліпшення властивостей покриттів. Тому Техніко-економічний ефект від отриманих результатів розраховано за параметрами базової та нової суміші.

Виробничі випробування показали, що при запланованому обсязі захисту лісоматеріалів у 500 тис.м³ річний економічний ефект від впровадження 250 т суміші БПК досягає І млн. рублів /у цінах 1991 р./.

В И С Н О В К И

1. Проаналізовано та визначено шляхи підвищення ефективності захисту торців лісоматеріалів від розтріскування та біопшкоджень покриттями на основі використання низькомолекулярних сполук, зокрема, бакелітового та пекового лаків і канифольної окисленої смоли.

2. Встановлено, що підвищення захисних властивостей покриттів здійснюється шляхом підсилення процесів структурування за рахунок введення у композицію вуглеводних олігомерів, зокрема, канифольної окисленої смоли. Морфологічними дослідженнями встановлено, що процес структурування обумовлений реакційноздатними ОН-групами, що містяться у канифольній окисленій смолі, і які сприяють перерозподілу внутрішньо- та міжмолекулярних водневих зв'язків.

3. Розроблено принципово нову захисну композицію на основі бакелітового та пекового лаків і канифольної окисленої смоли, що характеризується гетерогенною структурою, при цьому ступінь мікрофазного розділення корелює з вмістом канифольної окисленої смоли. Визначено, що пековий лак утворює матрицю, у котрій розподілена фаза, яка утворена бакелітовим лаком та канифольною окисленою смолою. Також встановлено, що слабке структурування поверхневих шарів композиції пов'язане зі збідненням їх канифольною окисленою смолою. Розроблена суміш на основі канифольної окисленої смоли - відходи лісохімічних виробництв, яка раніше не використовувалась у цих цілях, забезпечує ефективний захист лісоматеріалів при відношенні компонентів, мас.ч. - бакелітовий лак /5...10/, пековий лак - /80...85/, канифольна окислена смола - /10...15/. Суміш захищено а.с. № І630889.

4. Встановлено, що в межах вмісту малих добавок /5 мас.ч./ бакелітового лаку відбувається перерозподіл міжмолекулярних водневих зв'язків, збільшення вмісту котрого не підсилює систему, що дозволяє знизити його вміст у захисній композиції. Канифольна окислена смола сприяє утворенню додаткових водневих зв'язків, структурує систему, при цьому концентраційна залежність зміни структури знаходиться у межах її максимального вмісту - 10...15 мас.ч.

5. Досліджено залежність формування захисно-дифузійних властивостей покриттів від вмісту канифольної окисленої смоли. Збільшення її вмісту з 5 до 15 мас.ч. відповідно зникає: водопоглинання

та швидкість дифузії води через покриття в 5-6 разів, втрату маси зразків в 1,8-2 рази, при цьому товщина граничного шару змінюється відповідно від 5,7 мкм до 1,8 мкм, тобто щільність його збільшується.

6. Встановлено, що найбільш ефективно використання каніфольної окисленої смоли з температурою розм'якшення / $t_p = 70-90$ °C/. При цьому поліпшуються влагозахисні властивості покриттів у 1,7 рази, біостікість у 1,6 рази, водночас посилюється адгезія до вологої деревини. Доведено можливість використання бакелітового лаку в'язкість, що перевищує 180 с, у рецептурах суміші, що забезпечує ефективність захисних покриттів.

7. Отримано математичну модель, що встановлює залежність показників захисного покриття від складу його компонентів, що дозволяє оптимізувати рецептуру захисної суміші.

8. Розроблено принципово нову методику визначення влагозахисних властивостей покриттів за втратою маси зразків, яка дозволяє встановлювати структурні зміни плівки покриттів. Новизна й ефективність, практичне застосування підтверджені експериментально і знайшли відображення у ГОСТ 27475.

9. Встановлено, що дворазова обробка торців круглого лісу забезпечує повний захист лісоматеріалів від розтріскування й біопшкоджень на протязі 3,5 місяців, зменшує розтріскування букових чорнових заготовок при атмосферному сушінні, а в поєднанні із затіненням повністю попереджує їх розтріскування. Каніфольна окислена смола збільшує киттездатність суміші, підвищує показник безпечності у 5 разів, зменшує в 1,3 рази його витрати на одиницю поверхні, яка обробляється.

10. Розроблено й запропоновано технології виробництва суміші на основі бакелітового та пекового лаків і каніфольної окисленої смоли. Розроблено нормативно-технічну документацію на виробництво й застосування захисної суміші. Ту ОП ІЗ-5421656-38-89 "Состав влагозащитно-антисептический БПК для защиты древесины. Технические условия", матеріали з розробки ціни на суміш БПК, технологічний регламент виготовлення суміші БПК, ГОСТ 27475 "Составы влагозащитные и влагозащитно-антисептические для защиты торцов лесоматериалов. Метод определения влагозащитных свойств", що забезпечує в умовах Свалявського ЛХК виготовлення суміші, економічний ефект від реалізації якої становить 1 млн. рублів / у цінах 1991 р./.

Основні положення дисертації викладені в таких роботах

1. Федорова Н.В. Использование канифоли для улучшения защитных свойств влагозащитно-антисептических покрытий. //В сб.: Пути повышения эффективности деревообрабатывающих производств. Тезисы докладов Всесоюзной научно-технической конференции молодых ученых и специалистов.-Архангельск.-1989.-С.98.
2. Федорова Н.В., Карасев В.С. Влияние температуры размягчения канифольных продуктов на влагозащитные свойства покрытий. //В сб.: Научно-технический прогресс в лесной и деревообрабатывающей промышленности. Тезисы докладов XIII научно-технической конференции.-Киев.-1991.-С.91.
3. Федорова Н.В., Купорев Б.О., Лосіцький С.Ф. Дослідження впливу смоли канифольної окисленої на захисні властивості покриття деревини.// Лісовий журнал.-1993.-№ 3.-С.31-32.
4. Борисюк И.Д., Денисенко Г.И., Федорова Н.В. и др. Исследование и разработка матового лака ПЭ-265 М. //В сб.: Научно-технический прогресс в лесной и деревообрабатывающей промышленности. Тезисы докладов XIV научно-технической конференции.-Киев.-1993.-С.72.
5. Броцайко А.А., Карасев В.С., Федорова Н.В. Промышленное изготовление влагозащитно-антисептических составов на основе бакелитового и пекового лаков /Гидролизная и лесохимическая промышленность.-1988.-№ 7.-С.24-25.
6. А.с., 951854, СССР. Способ получения наполненного полиуретана /Веселовский Р.А., Куксин А.Н., Федорова Н.В./.
7. А.с., 1010094, СССР. Матовый лак /Федорова Н.В. в соавторстве с др./.
8. А.с., 1630889, СССР. Состав для защиты древесины от растрескивания /Карасев В.С., Тимофеев В.Г., Федорова Н.В. и др./.
9. А.с., 1092935, СССР. Состав матирующей добавки для покрытий на основе полиэфирных смол /Федорова Н.В. в соавторстве с др./.
10. Денисенко Г.И., Борисюк И.Д., Федорова Н.В. и др. Матирующие добавки для лаков. //ЛКМ.-1981.-№ 6.-С.33-35.
11. Денисенко Г.И., Борисюк И.Д., Федорова Н.В. и др. Влияние матирующих добавок на свойства полиэфирмалеиновых лаков. //ЛКМ.-1986.-№ 5.-С.14-17.

12. Каколиев К., Ахмедов А.Д., Карасев В.С., Федорова Н.В.
О возможности использования оксикислот в качестве антисептика для защиты древесины от гниения и повреждения термитами. //В сб.:Известия АН Туркменской ССР.-1988.-№ 5.-С.75-77.
13. Карасев В.С., Федорова Н.В. Влагозащитно-антисептические составы для механизированной защиты торцов лесоматериалов. //В сб.: Научно-технический прогресс в лесной и деревообрабатывающей промышленности. Тезисы докладов XУП научно-технической конференции.-Киев.-1989.-С.127.
14. Лосицкий С.Ф., Федорова Н.В., Карасев В.С., Семинович Г.М. Исследование влияния канифоли на изменение структуры композиции бакелит-пек методом ИК-спектроскопии.//В сб.: Научно-технический прогресс в лесной и деревообрабатывающей промышленности. Тезисы докладов XУІІІ научно-технической конференции.-Киев.-1991.-С.90.
15. Лосицкий С.Ф., Карасев В.С., Федорова Н.В. Изучение влияния смолы канифольной окисленной на биостойкость защитного покрытия. //В сб.: Підвищення технічного рівня лісопромислового виробництва і освоєння нової техніки. Тези доповідей науково-технічної конференції.-Івано-Франківськ.-1992.-С.56.

AB 30.749