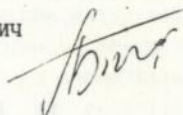


КИЇВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ

БАРАНОВСЬКИЙ Андрій Владиславович



УДК 691.11:668.395:674.028.9:621.792

**ДЕРЕВНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ
ЛУЖНОГО АЛЮМОСІЛІКАТНОГО АДГЕЗИВУ**

05.23.05 - Будівельні матеріали і вироби

Автореферат дисертації на здобуття наукового
ступеня кандидата технічних наук

Київ 1997

Дисертацією є рукопис

- Робота виконана - на кафедрі будівельних матеріалів та у НДІ в'яжучих речовин і матеріалів ім. В.Д.Глуховського при Київському державному технічному університеті будівництва і архітектури
- Науковий керівник - доктор технічних наук, професор Кривенко Павло Васильович, завідувач кафедри будівельних матеріалів КДТУБІА
- Офіційні опоненти - доктор технічних наук, професор Саницький Мирослав Андрійович, державний університет "Львівська політехніка", професор кафедри хімічної технології в'яжучих речовин;
- кандидат технічних наук, Ковальчук Ніна Михайлівна, Інститут проблем матеріалознавства АН України, науковий співробітник
- Провідна установа - Донбаська державна академія будівництва і архітектури, м. Макіївка

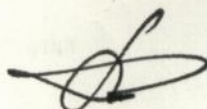
Захист відбудеться "24" грудня 1997р. о 13 годині на засіданні спеціалізованої ради К 01.18.08 "Будівельні матеріали і виробн. Основи і фундаменти" Київського державного технічного університету будівництва і архітектури за адресою:

252037, м.Київ-37, Повітрофлотський проспект, 31.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці КДТУБІА.

Автореферат розісланий "17" листопада 1997.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради, кандчлат технічних наук



Рукша В.О.

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00751645 (S)

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Сучасна тенденція розвитку матеріалознавства передбачає максимально можливе усунення екологічно небезпечних органічних речовин в деревообробного виробництва, тому розробка матеріалів, до складу яких входять деревина і нетоксичний негорючий мінеральний адгезив, є пріоритетною.

Зв'язок роботи з науковими темами. Робота виконувалась відповідно до теми 1 ДБ-94 "Розробка наукових основ синтезу лужно-лужновемельних алюмосилікатних полімерних композитів поліфункціонального призначення".

Метою роботи є розробка деревних будівельних матеріалів різного призначення (клеєна деревина, деревностружкові плити, вогнезахисні покриття по деревині) на основі лужного алюмосилікатного адгезиву, що мають високі фізико-механічні та експлуатаційні властивості, а також технології їх виготовлення.

Автор захищає:

1. Фізико-хімічні закономірності формування ефективних адгезійних зв'язань деревини на основі лужного алюмосилікатного адгезиву у широкому діапазоні технологічних режимів.

2. Склади та характеристики лужного алюмосилікатного адгезиву та матеріалів на його основі - клеєної деревини, деревностружкових плит, вогнезахисних покриттів.

3. Результати реалізації запропонованих технічних рішень у виробничих умовах та їх техніко-економічну ефективність.

Наукова новизна роботи:

- теоретично обґрунтована і практично підтверджена можливість одержання екологічно чистих деревних матеріалів (як клеєних, так і композиційних) на основі лужного алюмосилікатного адгезиву системи $Me_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ за рахунок високої редукційної спроможності адгезиву по відношенню до деревини шляхом направленої синтезу в його складі водостійких цілітоподібних новоутворень полімерної структури, що забезпечують високу когезійну міцність адгезиву та адгезійну міцність клейових зв'язань;

- встановлені особливості формування контактних зон в системі деревина-лужний алюмосилікатний адгезив, що полягають в утворенні полімерних органімінеральних сполук при взаємодії лігно-геміцелюлозного комплексу деревини та адгезиву;

- вивчені основні закономірності зміни властивостей лужного алюмосилікатного адгезиву та деревних матеріалів на його основі в

залежності від співвідношення оксидів в системі $\text{Me}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ і показано, що оптимальні фізико-механічні показники адгезійних з'єднань деревини і технологічні показники адгезиву досягаються при співвідношенні оксидів $\text{Me}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3-1.0-1.1$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3-12-15$ і $M_c-2.5-2.9$;

- сформульовані основні критерії вибору наповнювачів і режимів тверднення атмосферостійких вогнезахисних покриттів по деревині на основі лужного алюмосилікатного адгезиву.

Практичне значення. Запропоновані склади та вивчені властивості лужного алюмосилікатного адгезиву і деревних матеріалів (клеєна деревина, деревностружкові плити, вогнезахисні покриття по деревині) на його основі. Розроблені технологічні параметри одержання деревних матеріалів з високими фізико-механічними та експлуатаційними показниками на основі лужного алюмосилікатного адгезиву.

Реалізація роботи у промисловості. Розроблені склади лужного алюмосилікатного адгезиву були використані при виготовленні столярних виробів на Ватутінському деревообробному заводі (м. Ватутіно Черкаської області), АТ "Запоріждеревконструкція" (м. Запоріжжя), АТ "Білицький ДОК" (смт. Біличі Київської області), ДОК-3 (м. Київ). Економічний ефект від заміни 1т карбамідоформальдегідної смоли на лужний алюмосилікатний адгезив складає 170 грн. В НВТОВ "Стандарт" (м.Запоріжжя) розроблено техніко-економічне обґрунтування доцільності будівництва заводу по виробництву лужного алюмосилікатного адгезиву.

За результатами дослідно-промислового впровадження розроблено і затверджено ТУ У В.2.7-16403272.001-97 "Зв'язуюче лужне алюмосилікатне", ТУ У В.2.7-16403272.003-97 "Фанера загального призначення на основі лужного алюмосилікатного клею", ТУ У В.2.7-16403272.004-97 "Плити деревностружкові на основі лужного алюмосилікатного зв'язуючого" та ТР 16403272-31-97 "Технологічний регламент на виготовлення лужного алюмосилікатного клею".

Апробація роботи. Основні положення дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на конференціях: 54, 55, 56, 57-й науково-практичних конференціях професорсько-викладацького складу, аспірантів і студентів. КДТУБіА, (Київ, 1993-1996р.р.), і Міжнародній конференції "Лужні цементі і бетони" (Київ, 1994р.), Науково-практичній конференції "Проблеми пожежної безпеки" (Київ, 1995р.), VII Міжнародній науково-практичній конференції "Прог-

ресивні технології і конструкції в будівництві" (Санкт-Петербург, 1995р.), Міжнародній конференції "Структура, міцність і руйнування композиційних будівельних матеріалів та конструкцій" (Одеса, 1996р.), XXXV Міжнародному семінарі з проблем моделювання і оптимізації композитів (Одеса, 1996р.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 8 друкованих робіт.

Обсяг роботи. Дисертаційна робота викладена на 150 сторінках друкованого тексту і складається із вступу, п'яти розділів, загальних висновків, переліку використаної літератури з 157 найменувань, 8 додатків і містить 9 таблиць і 46 рисунків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ

Деревина є природним, поновлюваним, екологічно чистим, енергетично ефективним матеріалом. Підвищення ефективності її використання пов'язане з розробкою нових зв'язуючих та клеючих матеріалів (адгезивів), що мають високі фізико-механічні властивості.

Синтетичні смоли, традиційно використовувані у деревообробці, мають ряд недоліків - вони токсичні, спалімі та дефіцитні, що значно знижує ефективність використання деревних матеріалів.

У зв'язку з цим є актуальною розробка матеріалів, що складаються з деревини та неорганічного адгезиву.

Працями вчених школи В.Д.Глуховського показана можливість направленої синтезу лужних гідроалюмосилікатів, які в момент утворення і кристалізації здатні виявляти в'язучі властивості та адгезію до різних матеріалів.

Аналіз наукових принципів формування адгезійних з'єднань, а також дані про властивості лужних систем дозволяє висунути гіпотезу про можливість створення ефективних екологічно чистих деревних матеріалів (як клеєних, так і композиційних) за рахунок високої реакційної здатності лужного алюмосилікатного адгезиву по відношенню до деревини шляхом направленої синтезу в його складі водостійких цеолітоподібних новоутворень полімерної структури, що забезпечують високу когезійну міцність адгезиву, адгезійну міцність і високі експлуатаційні властивості клейових з'єднань.

Для підтвердження висунутої гіпотези необхідно вирішити такі задачі:

- дослідити процеси взаємодії компонентів системи: "лужний алюмосилікатний адгезив - деревина";

- визначити особливості формування контактних зон деревних матеріалів на основі лужного алюмосилікатного адгезиву;
- вивчити вплив хімічного складу реакційних сумішей на фазовий склад, структуроутворення, властивості лужного алюмосилікатного адгезиву та клейових з'єднань деревини на його основі;
- розробити клеєні деревні матеріали на основі лужного алюмосилікатного адгезиву і технологічні параметри їх отримання;
- розробити деревностружкові плити на основі лужного алюмосилікатного адгезиву і параметри їх отримання;
- розробити вогнезахисні покриття по деревині на основі лужного алюмосилікатного адгезиву і технологію їх отримання;
- провести опробування виготовлення та використання розробленого адгезиву та матеріалів на його основі в промислових умовах та визначити техніко-економічну ефективність їх використання.

Для приготування лужного алюмосилікатного адгезиву системи $(Na,K)_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ використовували реакційні суміші на основі алюмосилікатного компонента, аморфного кремнезему та натрієвого розчинного скла, причому компоненти підбирали таким чином, щоб реакційні суміші різнилися між собою співвідношенням оксидів : Na_2O/Al_2O_3 і $(Na_2O+K_2O)/Al_2O_3 = 0.72-1.2$; $H_2O/Al_2O_3 = 9-25$.

Як алюмосилікатний компонент використовували метакаолін, одержаний при дегідратації ($T=780\pm 20^\circ C$) каоліну Просянівського родовища, а в якості аморфного кремнезему - силікоф'юм (відход виробництва металічного кремнію), кремнію діоксид та білу сажу.

При виготовленні зразків для визначення фізико-механічних показників клейових з'єднань використовували деревину сосни І сорту в вологістю $10\pm 2\%$.

Для виготовлення деревностружкових плит використовували м'які відходи деревообробки: суміш стружки хвойних (30%) і листяних (70%) порід.

При визначенні властивостей вогнезахисного покриття по деревині використовували фанеру марки ФК (10 мм) за ГОСТ 3916.1-89.

Дослідження процесів взаємодії компонентів системи адгезив-деревина, особливостей формування контактних зон, фазового складу вихідних речовин та складу новоутворень проводили за допомогою комплексу фізико-хімічних методів досліджень: РФА, ІЧС, ДТА, мікродифракційно-рентгенівського аналізу, електронної мікроскопії.

Браховуючи відомі дані про те, що луги досить активно впливають на органічні речовини, викликаючи порушення в їх структурі,

ровглядали органомінеральні полімерні системи, що вивчалися, на прикладі деревних композицій в порядку впливу лугів адгезиву, на-самперед, на геміцелюлози та лігнін деревини.

Дослідження процесів, що відбуваються з геміцелюлозами деревини під впливом лужного алюмосилікатного адгезиву, проводили за допомогою ІЧ-спектроскопії на зразках деревини сосни, відібраних з зони контакту клейових в'єднань, одержаних при склеюванні за гарячим та холодним режимами.

Аналіз ІЧ-спектрограм свідчить, що для деревини, яка була під впливом лужного алюмосилікатного адгезиву, спостерігається деяке зменшення відносної смуги гідроксильного поглинання в порівнянні з контрольною (рис.1). При цьому максимум гідроксильного поглинання в області $4000-3000\text{ см}^{-1}$ всувається в область більш низьких частот до 3300 см^{-1} . У вихідній деревині він знаходиться біля 3350 см^{-1} . В області карбонильного поглинання в контрольній деревині є досить інтенсивна смуга в частоту біля 1735 см^{-1} , яка відсутня в ІЧ-спектрах зразків, що були піддані впливу адгезиву. Такі зміни можна пояснити розривом одного з видів

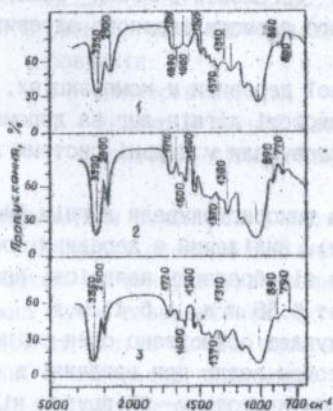


Рис.1 ІЧ-спектрограми деревини сосни: 1 - контрольна; 2 - після взаємодії з адгезивом, гаряче пресування; 3 - те ж саме, холодне пресування.

зв'язку (складно-ефірного) між лігніном та геміцелюлозним комплексом. Відносно до інших смуг карбонильного поглинання у досліджених зразках, то в переходом від вихідної до деревини, що була піддана впливу адгезиву в нормальних умовах і при температурі 150°C , як їх інтенсивність, так і кількість значно знижується. Значні зміни в ІЧ-спектрах, знятих з деревини, підданій впливу лужного алюмосилікатного адгезиву при гарячому пресуванні, можна пояснити розпадом геміцелюлоз. При порівнянні кривих видно, що в ІЧ-спектрах деревини, склеєної у гарячому режимі, відбувається наступне: інтенсивності як гідроксильного, так і карбонильного поглинання при нагріван-

ні у вказаних областях сильно зростають в порівнянні з контрольною деревиною. Це пояснюється більш сильними фізико-хімічними змінами, що відбуваються у деревині, яка була склеєна у гарячому режимі. Зміни, що відбуваються при склеюванні у гарячому режимі, можна пояснити інтенсивним випарюванням води адгезиву, яка частково може вступати в реакцію з компонентами деревини. Це припущення підтверджується зменшенням оптичної щільності смуги приблизно до 1740 см^{-1} , яка відноситься до груп COOH и OCOCN_3 геміцелюлозного комплексу. В ІЧ-спектрах деревини, склеєної у холодному режимі, таких значних різниць не спостерігається, хоча має місце деякий ріст карбонільного поглинання в області 1670 см^{-1} і деякі зміни ІЧ-спектрів в інших областях екстрактивних речовин деревини.

Таким чином, після впливу лужного алюмосилікатного адгезиву відбувається підвищення проникності деревини за рахунок видалення екстрактивних речовин та часткового розпаду лігно-геміцелюлозного комплексу. Це створює сприятливі умови для глибокого проникнення адгезиву у деревні пори та утворення ефективного адгезійного з'єднання. Важливим фактором формування адгезійного з'єднання є також утворення складних полімерних органомінеральних сполук в результаті хімічної взаємодії лужного алюмосилікатного адгезиву і геміцелюлозного комплексу деревини.

Активність лігніну як складової деревини у композиціях, що вивчалися, оцінювали на модельній системі лігнін-луг за допомогою методу ЯМР. Для порівняння використовували модельні системи лігнін- H_2O , лігнін- NaOH , лігнін- KOH .

При вивченні модельних систем використовували лігнін Вйормана (ЛМІ-лігнін механічного помелу), виділений з деревини сосни.

Отримані спектри ЯМР (рис.2.) відображають наявність ароматичного кільця, на що вказує дуплет 6.65 м.д. і 6.41 м.д.

Розщеплення першої лінії в дуплет обумовлено спин-спіновою взаємодією резонуючого протону в атомом водню при введенні в систему луку. В системі з дейтерієм обмін протону OH -групи відбувається настільки часто, що ефект спин-спінової взаємодії усереднюється і замість тонкої структури спостерігається поодинокий пік 6.87 м.д. Пікам гідроксильних іонів на всіх спектрах відповідає 4.8 м.д. Це обумовлено сильним водневим зв'язком з розчинником, який зсуває резонансний сигнал гідроксильного протону в область 4.0...5.0 м.д., оскільки резонансні сигнали тим більш зсуваються у слабке поле, чим сильніші водневі зв'язки. При порівнянні

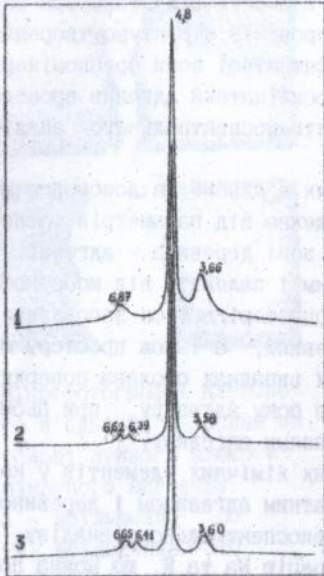


Рис. 2 Спектрограми ЯМР модельних розчинів:

- 1 - дейтерій-лігнін;
- 2 - дейтерій-лігнін-натрій;
- 3 - дейтерій-лігнін-калій.

спектрів системи лігнін-вода з спектром системи лігнін-луг (NaOH, KOH) спостерігається зниження інтенсивності сигналу 3.66 м.д., що відповідає хімічному зсуву. Це свідчить про те, що в молекулі лігніну при взаємодії з лугом змінюється найближче оточення водневих атомів. Спектри ЯМР вказують також на наявність в системах груп $\begin{matrix} \text{O} \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$ та $\text{CH}_3\text{-O}$. Зміна структури лігніну в лужному середовищі, відмічена на ЯМР-спектрах, добре узгоджується з даними ІЧ-спектрів, наведених вище. ІЧ-спектри свідчать також про те, що на молекулу лігніну впливають і атоми алюмінію, присутні в лужному алюмосилікатному адгезиві. Це пов'язано з тим, що завдяки великому заряду та відносно малому радіусу катіони Al^+ сильно гідратовані,

відбувається взаємодія в системі лігнін-гідроксид алюмінію-луг.

Отримані спектри ЯМР вказують, що лігнін вступає у взаємодію з лугами адгезиву з утворенням складних органомінеральних сполук. Можна також стверджувати, що в реальних композиціях ступінь взаємодії лігніну з лужним алюмосилікатним адгезивом нижчий в порівнянні з модельною системою, оскільки, по-перше, в модельній системі був використаний ЛМІ (лігнін механічного помелу - лігнін Бюркмана), який вже частково підданий фізичній та хімічній деструкції, тобто активований; по-друге, в реальних композиціях луг адгезиву знаходиться в полімерних мінеральних сполуках, чим зумовлений незначний його вплив на лігнін; по-третє, час затвердіння адгезиву, і відповідно, впливу луку на деревину невеликий.

Формування структури деревних композицій на основі лужного алюмосилікатного адгезиву, подібно до інших композицій на основі

лужних цементів, значною мірою залежить від стану зон контакту між адгезивом та деревиною, від процесів структуроутворення в їх мікроконгломератах. Дослідження контактної зони органомінеральної системи деревина - лужний алюмосилікатний адгезив проводили за допомогою мікроскопії та мікрорентгеноспектрального аналізу на вразках сосни, склеєних адгезивом.

Вивчення структури адгезійних з'єднань за допомогою мікроскопії свідчить про те, що незалежно від параметрів затвердіння спостерігається щільний контакт в зоні деревина - адгезив. Товщина клейового шва складає 30-72 мкм і залежить від шорсткості деревини. При високих збільшеннях спостерігається заповнення адгезивом тріщин та мікродфектів деревини, а також простору між деревними волокнами (рис.3). У всіх випадках оголена поверхня деревних волокон не піддана ерозії з боку адгезиву, при цьому вони тісно переплітаються з новоутвореннями адгезиву.

Дослідження розподілу основних хімічних елементів у контактній зоні між лужним алюмосилікатним адгезивом і деревиною, що проводили за допомогою мікрорентгеноспектрального аналізу, дозволили встановити збільшену концентрацію Na та K, що можна пояснити підвищенням вмістом лужних новоутворень, виникненню яких сприяє адсорбція пористим субстратом лужного розчину з адгезиву.

Аналіз концентраційних кривих (рис.4) свідчить, що в міру зростання концентрації Na у контактній зоні спостерігається підвищення концентрації Al і Si, що, вірогідно, є наслідком утворення сполук типу лужних гідроалюмосилікатів.

Спостерігається також наявність Na, K, Al, Si в контактній зоні з боку деревини (до 70 мкм), що дозволяє зробити висновок про глибоке проникнення адгезиву в деревні пори і можливість утворення в тілі деревини сполук типу лужних гідроалюмосилікатів.

Таким чином, результати проведених досліджень свідчать про те, що при утворенні адгезійних з'єднань деревини на основі лужного алюмосилікатного адгезиву мають місце прояви механічної, хімічної, дифузійної концепцій адгезії, які дозволяють в якості основних принципів формування структури таких з'єднань сформулювати наступні положення:

- луг адгезиву позитивно впливає на формування адгезійного з'єднання, оскільки завдяки його дії на компоненти деревини збільшується її проникність, що створює передумови для глибокого проникнення адгезиву в деревні пори і утворення щільного контакту

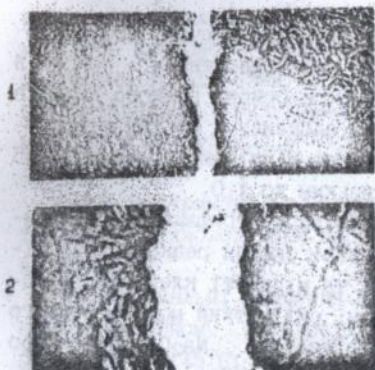


Рис.3 Мікрофотографії клейового з'єднання деревини на основі лужного алюмосилікатного адгезиву:
 1 - збільшення $\times 100$
 2 - збільшення $\times 500$.

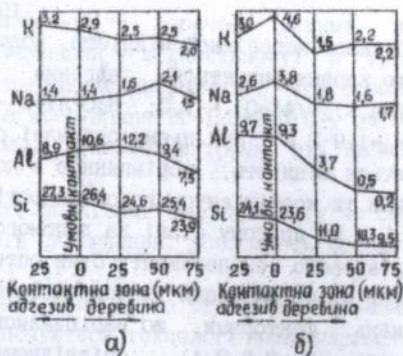


Рис.4 Концентраційні криві розподілу хімічних елементів у контактній зоні між лужним алюмосилікатним адгезивом і деревиною:
 а) гаряче пресування;
 б) холодне пресування.

в системі адгезив-деревина;

- формування адгезійних з'єднань деревини на основі лужного алюмосилікатного адгезиву відбувається за рахунок дифузії ланцюгових молекул або їхніх частин з однієї фази в іншу, що приводить до зникнення чіткої межі між фазами, тобто утворюється мішаний шар, який складається з молекул адгезиву та субстрату, в результаті чого утворюється міцний зв'язок між адгезивом і субстратом.

Дослідження впливу компонентного складу лужного алюмосилікатного адгезиву на його властивості та показники клейових з'єднань проводили в два етапи. На першому етапі за допомогою реалізації двофакторного тривіневого експерименту було встановлено вплив хімічного складу та умов затвердіння на основні властивості адгезиву і міцність клейового з'єднання. Факторами, що варіювалися, були: силікатний модуль рідкого скла різної структури (від ланцюгової до тримірної, $M_c=1.0-2.8$) і співвідношення $H_2O/Al_2O_3=10-25$ в системі.

Оптимізацію проводили за критеріями міцності, водостійкості адгезиву та міцності і типу руйнування клейових з'єднань.

В результаті реалізації експерименту встановлено, що най-

більшою когезійною міцністю, водостійкістю та клеючою спроможністю характеризується адгезив з співвідношенням оксидів $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10-15$ на основі рідкого скла з $M_c = 1,9-2,8$. При цьому отримані склади адгезиву, що характеризуються міцністю, порівнянною з когезійною міцністю деревини - 85 МПа та коефіцієнтом водостійкості близьким до 1,0.

На другому етапі за допомогою реалізації трифакторного трирівневого експерименту були оптимізовані склади реакційних сумішей за параметрами їх технологічності та міцності клейових з'єднань. Факторами, що варіювалися, були: силікатний модуль рідкого скла ($M_c = 2,2-3,4$), співвідношення оксидів $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ або $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,8-1,2$ і $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10-25$. При цьому використовували натрій- та натрій-калійвміщуючі реакційні суміші. Встановлено, що оптимальні значення в'язкості (60-100 с за ВЗ-246, $\varnothing = 4\text{мм}$), життєздатності (8-12 год) та міцності клейових з'єднань деревини (8-11 МПа) забезпечуються адгезивом на основі рідкого скла з $M_c = 2,5-2,9$ і співвідношенням оксидів $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ або $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,9-1,1$ та $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10-13$ (табл.1).

З метою вивчення швидкості процесів структуроутворення досліджували зміну в часі коефіцієнта поверхневого натягу реакційних сумішей адгезиву. Отримані дані дозволяють припустити, що формування твердого тіла лужного алюмосилікатного адгезиву відбувається шляхом конденсаційно-кристалізаційного структуроутворення з появою на початковому етапі цементуючої фази в аморфному стані.

Дослідження фазового складу новоутворень, що забезпечують оптимальні властивості клейових з'єднань, показали, що у разі природнього затвердіння він представлений рентгеноаморфною фазою. Затвердіння при 150°C призводить до появи поодиноких піків анальциму та цеоліту Р. Автоклавування адгезиву призводить до ще більшої інтенсифікації кристалоутворення та появи піків анальциму ($d/n = 0,564$; 0,487; 0,344; 0,293; 0,269; 0,252; 0,237; 0,233; 0,191; 0,174 нм) та цеоліту Р ($d/n = 0,714$; 0,487; 0,409; 0,368; 0,317; 0,197 нм).

Таким чином, структуроутворення адгезійних з'єднань деревини на лужному алюмосилікатному адгезиві відбувається при направлено-му формуванні міцних контактних зон з щільною мікроструктурою, обумовленою наявністю в них водостійких цеолітоподібних новоутворень полімерної структури.

Дослідження впливу технологічних параметрів склеювання дере-

вини лужним алюмосилікатним адгезивом у гарячому режимі на міцність клейового з'єднання здійснювали у відповідності з трифакторним трирівневим планом постановки експерименту. Факторами, що варіювалися, були: температура пресування ($t=120-150^{\circ}\text{C}$), питомий тиск пресування ($P=0,3-0,7$ МПа), питома витримка під тиском ($\tau=1-2$ хв/мм).

Дані, отримані в результаті реалізації експерименту по оптимізації технологічних параметрів склеювання, дозволяють зробити висновки:

- оптимальні значення міцності клейових з'єднань на лужному алюмосилікатному адгезиві забезпечуються технологічними параметрами: $t=120-145^{\circ}\text{C}$; $P=0,45-0,7$ МПа; $\tau=1,0-1,2$ хв/мм.

- отримані параметри порівнянні з параметрами склеювання традиційними синтетичними смолами, що дозволяє використовувати адгезив без змін технології.

Для зменшення напруг, що виникають при набряканні деревини, доцільне уведення до складу адгезиву 2,5 % деревної муки. При цьому адгезив відповідає вимогам стандарту для клеїв середньої водостійкості марки В і може бути використаний для виробництва деревних матеріалів замість карбамідоформальдегідної смоли.

Клейові з'єднання деревини на лужному алюмосилікатному адгезиві відрізняються підвищеною теплостійкістю (до 130°C) порівняно зі з'єднаннями на карбамідоформальдегідній смолі (до 70°C).

Дослідження впливу породи деревини на міцність клейових з'єднань показує, що міцність клейових з'єднань деревини як хвойних (сосна, ялина), так і листяних (береза, вільха, дуб, бук) порід на основі лужного алюмосилікатного адгезиву складає 8-16 МПа і перевищує вимоги нормативних документів (> 4 МПа) та порівнянна з міцністю з'єднань на синтетичних смолах і з когезійною міцністю деревини.

Розробка деревностружкових плит на основі лужного алюмосилікатного адгезиву була орієнтована на плоске пресування.

Вивчення впливу хімічного складу реакційної суміші і технологічних параметрів виготовлення плит проводили у відповідності з 5-факторним трирівневим планом постановки експерименту. Факторами, що варіювалися, були: витрата адгезиву, співвідношення оксидів $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=15-20$, температура пресування, питомий тиск пресування, питома витримка під тиском. Вихідними параметрами були: середня густина плит, міцність плит при вигині, набрякання плит

за товщиною за 2 та 24 год.

Встановлено, що при співвідношенні оксидів $H_2O/Al_2O_3=16-17$ (в'язкість адгезиву - 25-35 с) і витраті адгезиву 13-17% можливо отримати деревностружкові плити з фізико-механічними показниками, що не поступаються показникам традиційних плит (табл.1). При цьому оптимальні технологічні параметри виготовлення плит практично не відрізняються від традиційних.

Передумовою для розробки вогнезахисних покриттів були дані про те, що при термічній обробці до $1000^{\circ}C$ гідроалюмосилікати типу цеолітів зазнають стадійних фазових перетворень у безводні алюмосилікати без деформацій та виникнення внутрішніх напруг.

За допомогою симплекс-решітчатого методу розроблені склади вогнезахисних покриттів (10 мас.% каолінового волокна та 2,5 мас.% аморфного кремнезему; 8 мас.% тонкого базальтового волокна, 40 мас.% грубого базальтового волокна та 2,5 мас.% аморфного кремнезему), які зберігають суцільність при дії відкритого полум'я газового пальника з $t=600^{\circ}C$ на протязі не менше 10 хвилин. З метою підвищення атмосферостійкості вогнезахисних покриттів запропоновано використовувати "буферний шар" з латексу СКС 65 ГП, який нівелює напруги набрякання деревини при її зволоженні.

Дослідження розроблених деревних матеріалів проводили в Українському науково-дослідному інституті механічної обробки деревини (УкрНДІМОД). Отримані дані дозволяють зробити висновок про можливість заміни токсичних, спалимих синтетичних смол на лужний алюмосилікатний адгезив з метою одержання ефективних екологічно чистих деревних матеріалів з високими фізико-механічними та експлуатаційними показниками.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що в результаті взаємодії лужного алюмосилікатного адгезиву з деревиною відбувається збільшення проникності деревини за рахунок видалення екстрактивних речовин і часткового розпаду лігно-геміцелюлозного комплексу, що створює сприятливі умови для глибокого проникнення адгезиву в деревні пори та призводить до утворення в контактній зоні складних полімерних органічно-мінеральних сполук.

2. Доведено, що вирішальним фактором формування ефективного адгезійного з'єднання є направлений синтез у складі новоутворень лужного алюмосилікатного адгезиву криптористалічних структур, що

Таблиця 1 Технологічні параметри та фізико-механічні показники деревних матеріалів на основі лужного алюмосилікатного адгезиву.

Технологічні параметри			Фізико-механічні показники			
Параметр	Величина		Клеєні матеріали		ДСП	
	Клеєні матеріали	ДСП	Показники	Величина	Показники	Величина
В'язкість адгезиву при 20°C за БЗ 246 (4мм), с	60-100	25-35	Границя міцності кутових шпорових з'єднань, МПа	0.96-1.2	Середня густина, кг/м ³	770-950
Життєздатність адгезиву при 20°C, ч	6-8	10-12	Границя міцності фанери при сколюванні за клейовим шаром:		Міцність при вигині, МПа	14-21
Витрата адгезиву:			- в сухому стані, МПа	2.1-2.6	Набрякання за товщиною після вимочування у воді: 2 год, %	0.87-7.0
- для склеювання, г/м ²	140-220	-	- після вимочування у воді 24 год, МПа	> 1.2	24 год, %	0.92-9.0
- для ДСП, %	-	13-17	Границя міцності клейового з'єднання деревноплитного матеріалу з деревиною при нерівномірному відриві, КН/м	2.8-3.4	Міцність при розтяганні перпендикулярно площині плити, МПа	0.4-0.5
Час відкритої витримки виробів з нанесенням адгезивом до пресування, хв	10-15	15	Границя міцності клейового з'єднання при сколюванні задовж волокон:		Питомий опір висмикуванню шурупів:	
Питомий тиск пресування, МПа	0.4-0.7	2-3	- в сухому стані, МПа	8-11	з кромки,	65-75
Температура пресування при склеюванні в гарячому режимі, °C	120-140	150-160	- після вимочування у воді 24 год, МПа	> 3.5	з площини,	55-65
Час витримки в запресованому стані:						
- холодний режим, год	5 - 8	-				
- гарячий режим, хв/мм	1 - 1.5	0.8-1.0				

передують утворенню неорганічних полімерів - каркасних цеолітів типу анальциму та цеоліту Р, забезпечуючих високу міцність адгезійних з'єднань деревини.

3. Методами математичного планування експерименту визначено вплив параметрів складу лужного алюмосилікатного адгезиву на його клеючу здатність, в'язкість і життєздатність. Максимальні значення міцності ($R_{СК}$ - 8-11 МПа) при оптимальних значеннях в'язкості (60-90 с) і життєздатності (6-12 год) досягаються при використанні реакційних сумішей, які характеризуються параметрами: Me_2O/Al_2O_3 -1.0-1.1; H_2O/Al_2O_3 -12-15; силікатний модуль рідкого скла M_C -2.5-2.8. При цьому когезійне руйнування по деревині переважає і складає більше 95%.

4. Встановлена можливість використання лужного алюмосилікатного адгезиву для склеювання деревини у режимах холодного та гарячого склеювання; характерних для традиційних синтетичних смол.

5. Отримані ізопараметричні діаграми, які враховують вплив факторів складу клею та технологічних факторів склеювання деревини у гарячому режимі, що визначають область одержання клейових з'єднань в границю міцності при сколюванні вадовж волокон 8-11 МПа (порівнянню з міцністю з'єднань на синтетичних смолах) для натрій- та натрій-калійвміщуючих складів адгезиву.

6. Встановлена можливість використання лужного алюмосилікатного адгезиву для склеювання деревини різних порід: хвойних - сосна, ялина; та листяних - вільха, береза, дуб, бук.

7. Розроблені склади адгезиву і відпрацьовані технологічні параметри виготовлення фанери на його основі. Отримана фанера, яка характеризується границю міцності при сколюванні по клейовому шару: в сухому стані 2,2 МПа; після вимочування 24 год у воді - 1,3 МПа, що відповідає вимогам для фанери водостійкої марки ФК за ГОСТ 3916.1-89.

8. Одержані ізопараметричні діаграми, які враховують комплексний вплив параметрів хімічного складу реакційної суміші та технологічних параметрів виготовлення деревностружкових плит на їх фізико-механічні показники. Отримані плити, що характеризуються границю міцності при вигині - 14-20 МПа, середньою густиною $750-1000 \text{ кг/м}^3$, набряканням по товщині за 24 год вимочування у воді - 2-9 %, що відповідає вимогам існуючих стандартів.

9. Розроблені склади нетоксичних атмосферостійких вогнезахисних покриттів по деревині. До складу покриттів окрім адгезиву

входять наповнювачі, що підвищують його вогнестійкість: силікоф'юм (2,5-3,0%) у сполученні з мінеральними волокнами - каоліновим (8-10%) або базальтовими (40-45% грубого і 8-10% тонкого). Розроблені покриття залишаються суцільними після дії відкритого полум'я газового пальника на протязі більш ніж 10 хв.

10. Розроблені склади лужного алюмосилікатного адгезиву були використані при виготовленні столярних виробів на Ватутінському деревообробному заводі (м. Ватутіно Черкаської області), АТ "Запоріждеревконструкція" (м. Запоріжжя), АТ "Білицький ДОК" (сmt. Біличі Київської області), ДОК-З (м. Київ). Економічний ефект від заміни 1т карбамідоформальдегідної смоли на лужний алюмосилікатний адгезив складає 170 грн. В НВТОВ "Стандарт" (м.Запоріжжя) розроблено техніко-економічне обґрунтування доцільності будівництва заводу по виробництву лужного алюмосилікатного адгезиву.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Demyanova L., Zheludkov G., Bobunova E., Baranovsky A. Alkaline termo-cements // Alkaline Cements and Concretes: Proc. 1st Int. Conf. - Kiev., 1994, V. II, P.237-245.

2. Кривенко П.В., Бродко О.А., Барановский А.В. Щелочной алюмосиликатный клей и изделия из древесины на его основе. // "Будівництво України". - 1997. № 1. - С. 36-38.

3. Кривенко П.В., Скурчинська Ж.В., Барановський А.В. Використання лужного алюмосилікатного адгезиву при виготовленні деревних матеріалів // Вісник Академії Будівництва України, - 1997. № 3. - С. 37-41.

4. Скурчинская Ж.В., Барановский А.В., Лавриненко Л.В. Щелочные связки для получения лёгких материалов на основе минеральных волокон //Тези доповідей 54-ї науково-практичної конф. професорсько-викладацького складу, аспірантів і студентів. КІВІ, Київ. - 1993, С.101.

5. Кривенко П.В., Скурчинская Ж.В., Бродко О.А., Барановский А.В. Огнезащитные покрытия по древесине на основе щелочного алюмосиликатного связующего // Сб. тр. "Проблемы пожарной безопасности" под ред. Антонова В.И. НИИПБ, Киев. - 1995, С.210-212.

6. Скурчинская Ж.В., Бродко О.А., Барановский А.В., Огнезащитные покрытия по древесине на основе щелочного алюмосиликатного связующего // Междун. конференция "Прогрессивные технологии и конструкции в строительстве", Санкт-Петербург. - 1995, С.50.

7. Барановский А.В. Физико-механические свойства клеевого соединения древесины на основе щелочного алюмосиликатного связующего // Материалы Междун. конф. "Структура, прочность и разрушение композиционных строительных материалов и конструкций", Одесса.- 13-14 ноября 1996, С.99.

8. Бродко О.А., Барановский А.В. Оптимизация технологических параметров склеивания древесины щелочным алюмосиликатным клеем //Материалы XXXV Межд. семинара по проблемам моделирования и оптимизации композитов, Одесса.- 25-26 апреля 1996, С.47.

АНОТАЦІЯ

Барановський А.В. Деревні матеріали на основі лужного алюмосилікатного адгезиву. - Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук по спеціальності 05.23.05 - будівельні матеріали і виробн. - Київський державний технічний університет будівництва і архітектури. Київ, 1997.

В роботі теоретично обґрунтована і практично підтверджена можливість одержання екологічно чистих деревних матеріалів (як клеєних, так і композиційних) на основі лужного алюмосилікатного адгезиву системи $Me_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$, за рахунок високої реакційної спроможності адгезиву по відношенню до деревини шляхом направленої синтезу в його складі водостійких цеолітоподібних новоутворень полімерної структури. Розроблені клеєні деревні матеріали, деревностружкові плити, вогнезахисні покриття по деревині на основі лужного алюмосилікатного адгезиву, які характеризуються високими фізико-механічними та експлуатаційними показниками. Визначені оптимальні технологічні параметри їх виготовлення. Результати роботи реалізовані в умовах промислового виробництва.

Ключові слова: лужний алюмосилікатний адгезив, цеолітоподібні новоутворення, клеєні деревні матеріали, деревностружкові плити, вогнезахисні покриття.

АННОТАЦИЯ

Барановский А.В. Древесные материалы на основе щелочного алюмосиликатного адгезива. - Рукопись.

Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.23.05 - строительные материалы и изделия. - Киевский государственный технический университет строи-

тельства и архитектуры, Киев, 1997.

В работе теоретически обоснована и практически подтверждена возможность получения экологически чистых древесных материалов (как клееных, так и композиционных) на основе щелочного алюмосиликатного адгезива системы $Me_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ за счёт высокой реакционной способности адгезива по отношению к древесине путём направленного синтеза в его составе водостойких цеолитоподобных новообразований полимерной структуры. Разработаны клееные древесные материалы, древесностружечные плиты, огнезащитные покрытия по древесине на основе щелочного алюмосиликатного адгезива, характеризующиеся высокими физико-механическими и эксплуатационными показателями. Определены оптимальные технологические параметры их получения. Результаты работы реализованы в условиях промышленного производства.

Ключевые слова: щелочной алюмосиликатный адгезив, цеолитоподобные новообразования, клееные древесные материалы, древесностружечные плиты, огнезащитные покрытия.

ANNOTATION

Baranovskii A.V. The wood-based materials made with alkaline aluminosilicate adhesive.- Manuscript.

Ph.D. Thesis in the speciality 05.23.05 - building Materials and Articles.- Kyiv State Technical University of Construction and Architecture, Kyiv, 1997.

The research substantiates theoretically and in practice the possibility of producing environmentally safety wood-based materials (both glued and composite ones) made with an alkaline aluminosilicate adhesive of the following chemical formula $Me_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ due to high reactivity of the adhesive with regard to wood by directed synthesis in its composition of water-resistant zeolite-like new formations of polymeric structures. The glued wood-based materials, wood particle boards, fire protective coatings for wood have been developed with alkaline aluminosilicate adhesive with high performance and service properties. The optimal processing parameters have been developed. The research's results are put on commercial scale.

Key words: alkaline aluminosilicate adhesive, zeolite-like new formations, glued wood-based materials, wood particle boards, fire protective coatings.

Ав 38.878

Підп. до друку 11.11.91. Формат 60×90^{1/16}.
Папір друк. № 1. Спосіб друку офсетний. Умовн. друк. арк. 0,93.
Умовн. фарбо-відб. 1,00. Обл.-вид. арк. 1,0.
Тираж 100. Зам. № 73463.

Фірма «ВІПОЛ»
252151, Київ, вул. Волинська, 60.