

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

На правах рукописи



САЕРОВА КСЕНИЯ ВЯЧЕСЛАВОВНА

**ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПЛАЗМЕННАЯ
ОБРАБОТКА ТЕРМОМОДИФИЦИРОВАННОГО ДРЕВЕСНОГО
НАПОЛНИТЕЛЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и
переработки древесины

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Сафин Р.Р.

Казань – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА I. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА ПРИМЕНЕНИЯ ДРЕВЕСИНЫ В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ.....	12
1.1 Древесина в производстве композиционных материалов.....	13
1.2 Классификация методов модификации древесины для применения в композитах	17
ГЛАВА II. РАСЧЁТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ДВУХСТАДИЙНОЙ ОБРАБОТКИ ИЗМЕЛЬЧЁННОЙ ДРЕВЕСИНЫ....	37
2.1 Физическая картина процесса.....	37
2.2 Молекулярная динамика взаимодействия низкоэнергетических ионов плазмообразующего газа с древесиной в ВЧ плазме пониженного давления.....	39
2.3 Математическая модель обработки древесного наполнителя высокочастотной низкотемпературной плазмой.....	45
ГЛАВА III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ МОДИФИКАЦИИ ДРЕВЕСНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	52
3.1 Экспериментальная установка для термического модифицирования древесного наполнителя методом конвективного продувания через слой.....	52
3.2 Экспериментальная установка высокочастотной плазменной модификации древесного наполнителя.....	53
3.3 Выбор объектов исследования.....	56
3.4. Проверка адекватности математической модели обработки древесного наполнителя высокочастотной низкотемпературной плазмой.....	59
3.4.1 Исследование физических свойств образцов древесины, подвергнутых предварительной термической модификации и последующей высокочастотной низкотемпературной плазменной обработке.....	59
3.4.2 Математическое моделирование процесса обработки древесины высокочастотной низкотемпературной плазмой.....	63
3.5 Спектроскопический анализ древесины, прошедшей предварительную термическую модификацию и последующую высокочастотную низкотемпературную обработку.....	66
ГЛАВА IV. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОЗДАНЫХ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСНОГО	

НАПОЛНИТЕЛЯ, ПРОШЕДШЕГО ДВУХСТАДИЙНУЮ МОДИФИКАЦИЮ.....	74
4.1 Виды связующего вещества для изготовления древесных композитов.....	75
4.2 Экспериментальные исследования свойств клеёного бруса.....	75
4.3 Экспериментальные исследования свойств композиционных материалов, созданных на основе модифицированной древесины.....	79
4.3.1 Исследование образцов клееной фанеры, изготовленных из берёзового шпона, прошедшего предварительную термическую модификацию и последующую высокочастотную плазменную обработку.....	80
4.3.2 Исследование древесно-полимерных композитов.....	87
ГЛАВА V. ПРОМЫШЛЕННАЯ АПРОБАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	97
5.1 Применение двухстадийной обработки древесины в производстве музыкальных инструментов.....	98
5.2 Применение двухстадийной обработки древесины в производстве клеёных большепролетных конструкций	106
5.3 Анализ экономической эффективности внедрения высокочастотного плазменного и термического методов модифицирования древесины для производства композиционных материалов.....	116
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	121
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	123
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	125
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	137
Приложение А. Результаты расчёта математической модели времени обработки высокочастотной низкотемпературной плазмой термически модифицированной древесины.....	138
Приложение Б. Диплом конкурса научных работ «ТехноСтарт».....	141
Приложение В. Диплом конкурса «50 инновационных идей для Республики Татарстан».....	142
Приложение Г. Акт принятия к внедрению.....	143

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. На сегодняшний день строительная индустрия не обходится без такого материала, как древесина, которая используется в комнатной и уличной мебели, в строительстве домов, производстве твёрдых упаковок и многих других отраслях. Однако, в связи с уязвимостью древесины и материалов на ее основе к влаге, воздействие которой может вызвать гниение и коробление материала, деревообрабатывающая промышленность находится в постоянном поиске методов модификации древесных материалов с целью повышения их эксплуатационных характеристик, таких как влагостойкость, формостабильность, долговечность и биоустойчивость.

Так для придания клеёным материалам водостойкости и прочности применяются токсичные и непригодные для использования во внутренней отделке помещений фенолоформальдегидные смолы (ФФС). При производстве древесно-полимерных композитов (ДПК) для лучшей адгезии древесного наполнителя к матрице используется поливинилхлорид (ПВХ), который содержит в себе токсичный продукт – диоксин, пагубно влияющий на здоровье человека.

В связи с вышеизложенным, особый научно-практический интерес представляют разработки, позволяющие улучшить эксплуатационные характеристики материалов на основе древесины без снижения её экологичности.

Такой технологией является процесс термической модификации древесного материала, позволяющий достичь снижения гигроскопичности и давления набухания в материале, тем самым предотвращая образование микротрещин и увеличивая эксплуатационные характеристики изделия [32]. Однако данный способ модификации имеет негативную составляющую, так как снижает прочностные и адгезионные свойства древесного материала [87].

Анализ литературных данных показал, что на физико-механические характеристики древесного материала положительно влияют такие

физические способы модификации, как плазменная, ультрафиолетовая и озоновая обработки. Основываясь на этих данных можно ожидать повышения прочности композиционных материалов на основе древесного наполнителя при воздействии на них постоянного электрического поля.

В связи с этим исследования влияния высокочастотной низкотемпературной плазменной обработки на предварительно термомодифицированную древесину являются актуальными.

Работы выполнены в рамках договора № 12-22 (2-22) «Физико-химическая обработка древесного наполнителя в производстве композитных материалов» конкурса «ТехноСтарт», проводимого ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Степень разработанности темы. В процессе диссертационного исследования проанализированы работы, посвященные термической модификации и высокочастотной плазменной обработке древесины. Среди отечественных исследователей, которые внесли значительный вклад в развитие теории и практики процессов, протекающих при термической модификации, следует отметить Р.Р. Сафина [77], Р.Г. Сафина [78], Р.Р. Хасаншина [76], Е.Г. Разумова [77], Т.Е. Владимирову [28]. Существенный вклад в развитие темы высокочастотной низкотемпературной плазменной обработки лигноцеллюлозных материалов внесли Г.Г. Волокитин, Н.К. Скрипников, Е.А. Шевнина, В.С. Желтухин [74], а также Jens Vanneste, Annick Vanhulsel и др. [117, 119].

Цель и задачи исследования. Целью работы является разработка и научное обоснование технологии производства композиционных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками на основе древесины, прошедшей предварительную термическую модификацию и последующую высокочастотную низкотемпературную плазменную обработку.

Для достижения указанной цели решались следующие задачи:

1) установление влияния высокочастотной низкотемпературной плазмы воздуха на термически модифицированную древесину;

2) разработка математической модели обработки древесины высокочастотной низкотемпературной плазмой воздуха;

3) определение рациональных режимных параметров ведения процесса высокочастотной низкотемпературной плазменной обработки поверхности термомодифицированной древесины;

4) установление целесообразности использования объемного термомодифицирования и поверхностной высокочастотной низкотемпературной плазменной обработки древесины в производстве композиционных материалов;

5) определение сферы использования древесины, прошедшей термическую модификацию и последующую высокочастотную низкотемпературную плазменную обработку.

Научная новизна результатов работы. Работа содержит научно-обоснованные технологические решения (предварительная высокотемпературная обработка древесных материалов методом термического модифицирования с последующей высокочастотной плазменной обработкой), направленные на улучшение комплекса свойств древесины:

1. Впервые установлено, что обработка высокочастотной низкотемпературной плазмой воздуха термически модифицированной древесины снижает краевой угол смачивания поверхности на 46 %, увеличивает пропиточный коэффициент по поглощению на 128,3 % и коэффициент по глубине проникновения пропитывающей жидкости на 90,2 %.

2. Разработана математическая модель обработки древесины высокочастотной низкотемпературной плазмой воздуха, основанная на молекулярной динамике и результатах исследования ИК- и рентгеновской спектроскопии, которая отличается тем, что позволяет определить количество разрывающихся С-С связей, способствующих образованию новых функциональных групп в процессе обработки в зависимости от

продолжительности воздействия, мощности разряда, плотности ионного тока, энергии разряда, энергии ионов и породы древесины.

3. Предложена двухстадийная обработка древесины, включающая предварительную объёмную термическую модификацию и последующую поверхностную обработку высокочастотной низкотемпературной плазмой воздуха. Определены рациональные режимные параметры ведения двухступенчатой модификации древесины: на первой стадии осуществляется термическая модификация конвективным методом продувания через слой при температуре 210 °С, на второй стадии – высокочастотная низкотемпературная плазменная обработка поверхности термомодифицированной древесины при удельной мощности разряда плазмы 2 кВт, плотности ионного тока 0,83 А/м² в течение 10 минут на 1 м² поверхности древесины.

4. Установлена целесообразность использования предложенной двухступенчатой модификации древесины в производстве композиционных материалов по сравнению с необработанной древесиной: в производстве древесно-полимерных композитов плазменная обработка позволяет улучшить прочность при растяжении на 83,6 % и ударную вязкость на 123,8 %; в производстве клееных изделий, в частности, фанеры и клееного бруса, влияет на снижение краевого угла смачивания, повышая, тем самым, прочность при сдвиге по клеевому соединению на 22,7 %, а также прочность на изгиб клееного бруса на 66,6 %.

5. Установлена возможность повышения акустической константы древесины в 1,38 раза путём термической модификации при 210 °С.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость представленной работы заключается в разработке математического описания процесса обработки древесного наполнителя высокочастотной низкотемпературной плазмой, основанного на молекулярно-динамической модели молекулярной динамики, которое позволило определить изменения в структуре химических связей в молекуле целлюлозы вследствие воздействия низкоэнергетических ионов кислорода. Результаты

численных расчетов молекулярно-динамической модели показали, что при ионной бомбардировке целлюлозы ионом кислорода происходит разрыв связей С–С и С–О в главной цепи полимера, а также разрыв связей С–Н и О–Н. Распыленные частицы представляют собой одиночные атомы С, О и Н, что было подтверждено рентгеновской спектроскопией, показавшей, что наибольшее количество разрывов произошло по С–С связям. Полученное в результате исследований математическое описание позволяет определить количество разорвавшихся связей С–С в зависимости от породы древесины и технологических параметров высокочастотной плазменной обработки.

Практическая значимость работы заключается в разработке технологии использования термической модификации и высокочастотной плазмы в технологических процессах производства музыкальных инструментов и клееных большепролетных конструкций с улучшенными физико-механическими характеристиками. Применение термомодифицированной древесины, подвергнутой высокочастотной плазменной обработке в производстве музыкальных инструментов, в частности, позволяет существенно повысить акустическую константу за счет улучшения внутренних структурных характеристик деревянных деталей. Использование высокочастотной плазмы воздуха при склеивании термомодифицированных ламелей в процессе изготовления большепролетных конструкций позволяет расширить сферу их применения, в частности, для использования в помещениях с высокой влажностью. Предложенная технология производства большепролетных клееных конструкций внедрена в ООО «НПП «ТермоДревПром» (г. Казань).

Предмет и объект исследования. Предметом исследования является технология повышения прочности древесных композиционных материалов за счет предварительной термической модификации и последующей высокочастотной низкотемпературной плазменной обработки. Объектом исследования является древесина, прошедшая предварительную термическую модификацию и последующую высокочастотную плазменную обработку и

композиционные материалы на её основе (клееных брус, фанера, древесно-полимерный композит).

Методологическая, теоретическая и эмпирическая базы исследования. Теоретической базой исследований являлись работы ученых по изменению физико-механических свойств древесных материалов за счет их модификации термическим и высокочастотным плазменным методом, работы по исследованию изменения водо- и влагостойкости древесных материалов в результате их модифицирования. Эмпирическую основу исследования составляли физико-механические свойства объекта, такие как предел прочности при растяжении и изгибе, водо- и влагопоглощение, смачиваемость поверхности древесных образцов. Статистическая обработка экспериментальных данных осуществлялась в средах Microsoft Excel и программном пакете для молекулярно-динамических расчетов LAMMPS.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследований адгезионных и адсорбционных свойств древесины, подвергнутой объемному термическому модифицированию и последующей поверхностной обработке высокочастотной плазмой воздуха пониженного давления.

2. Математическая модель процесса высокочастотной низкотемпературной плазменной обработки, позволяющая прогнозировать необходимую продолжительность обработки поверхности древесины бомбардируемыми ионами высокочастотной плазмы в зависимости от технологических параметров и породы древесины.

3. Режимные параметры двухступенчатой обработки древесины путем ее термической модификации и последующей обработки высокочастотной плазмой воздуха пониженного давления.

4. Технология получения клееного бруса, фанеры и древесно-полимерного композита с повышенными эксплуатационными свойствами.

5. Результаты исследований в виде зависимостей изменения коэффициентов пропитки по поглощению и глубине проникновения, а также

модуля упругости при изгибе, позволяющие влиять на основные эксплуатационные показатели клееных большепролетных конструкций. Результаты исследований в виде зависимостей изменения акустической константы и плотности древесины, позволяющие влиять на проводимость звука в музыкальных инструментах.

Достоверность результатов исследований подтверждается их сопоставимостью с современными аналитическими методами испытаний и анализа; стандартными и специальными методиками оценки свойств древесных материалов; согласованностью научных результатов с известными теоретическими и экспериментальными результатами исследований.

Личный вклад автора в работу заключается в выборе темы и анализе литературных источников, участии в постановке задач и их решении, в проведении экспериментальных исследований, обсуждении результатов, в формулировании выводов по проделанной работе.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Основные результаты диссертационной работы соответствуют п.3 «Теория и методы воздействия техники и технологий на лесную среду в процессе лесовыращивания, заготовки и переработки древесного сырья» (пункты 1, 2, 3 научной новизны) и п. 4 «Технология и продукция в производстве: лесохозяйственном, лесозаготовительном, лесопильном, деревообрабатывающем, целлюлозно-бумажном, лесохимическом и сопутствующих им производствах» (пункты 4, 5 научной новизны) из паспорта специальности 4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины.

Апробация и реализация результатов диссертации. Основные положения диссертации докладывались и обсуждались:

– на международных конференциях: «Актуальные проблемы и перспективы развития лесопромышленного комплекса» (Кострома, 2021); «Актуальные вопросы современной науки: теория, технология, методология и практика» (Уфа, 2022); International Scientific Siberian Transport Forum

(г. Новосибирск, 2023), «Иноватика в современном мире: опыт, проблемы и перспективы развития» (Уфа, 2023); «Взаимодействие ионов с поверхностью «ВИП-2023» (Москва, 2023);

– на всероссийских конференциях: «Актуальные проблемы лесного хозяйства и деревопереработки» (Казань, 2023); «Лесозэксплуатация и комплексное использование древесины» (Красноярск, 2023); «Наука и общество в современном мире» (Москва, 2023);

– на научных сессиях по технологическим процессам ФГБОУ ВО «КНИТУ» (Казань, 2021-2024 гг.).

Результаты исследований отмечены стипендией Правительства Российской Федерации по приоритетным направлениям подготовки (2022 г.), дипломом победителя конкурса научно-исследовательских проектов аспирантов «ТехноСтарт» (2022 г.), дипломом победителя конкурса «50 лучших инновационных идей для РТ» (2023 г.).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 12 печатных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, 1 статья в издании, входящем в международную реферативную базу данных Scopus, 8 трудов в прочих изданиях.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и приложений. Научная работа содержит 143 страницы основного машинописного текста, в том числе 7 таблиц, 69 рисунков. Библиографический список включает 128 наименований цитируемых работ, в том числе 21 на иностранном языке.

ГЛАВА I. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА ПРИМЕНЕНИЯ ДРЕВЕСИНЫ В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

Создание новых композиционных материалов на основе древесины представляет собой актуальное и перспективное направление современных материаловедческих исследований. В условиях нарастающего внимания к экологическим аспектам производства и устойчивому развитию, использование возобновляемых природных ресурсов и улучшение характеристик традиционных материалов приобретает особую значимость.

Возрастающие требования к качеству и долговечности строительных материалов на основе древесины, повышенная заинтересованность в легкости и прочности конструкций, а также стремление к минимизации экологического следа – всё это подталкивает к активному поиску новых решений в области разработки древесных композитов.

За последние годы было проведено множество исследований, направленных на разработку эффективных методов обработки и модификации древесины, а также новых композиций и структур композитных материалов [18, 81, 86, 96, 98]. Особое внимание в этих работах уделяется методам модификации древесины, таким как термическая обработка, химическая модификация, пропитка различными полимерами, вспомогательными веществами и др. Эти подходы позволяют существенно изменить внутреннюю структуру древесины и улучшить взаимодействие между древесными волокнами и матрицей, что приводит к созданию материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Анализ литературы и обзор последних научных статей и патентов позволили выявить ключевые проблемы и недостатки существующих технологий, а также определить наиболее перспективные пути их решения. Всё это в конечном итоге направлено на создание инновационных материалов, обладающих оптимальными свойствами для конкретных целей, и способствует развитию устойчивых и экологически безопасных технологий в

производстве композитов.

Настоящая глава диссертации посвящена анализу современного состояния исследований в области создания и совершенствования композиционных материалов на основе древесины. Рассмотрены основные тенденции и достижения в данной области, проанализированы существующие методы и технологии обработки и модификации древесных частиц, а также представлена разработанная классификация методов обработки древесины.

1.1 Древесина в производстве композиционных материалов

В последние десятилетия наблюдается возросший интерес к использованию возобновляемых источников сырья, что обусловлено экологическими и экономическими факторами [20, 103, 106, 108]. В этой связи древесина привлекает внимание исследователей и производителей как перспективный материал для композитов. Этот материал является безвредными биологически разлагаемым сырьем, которое можно эффективно использовать в различных областях промышленности.

Древесина представляет собой сложный комплекс веществ, главным образом, органического происхождения. Она состоит из целлюлозы (примерно 50 % всей массы древесины), лигнина, гемицеллюлозы и небольшого количества экстрактивных веществ – таннидов (дубильных и красящих веществ), жиров, эфирных масел, органических кислот, водорастворимых сахаров, минеральных солей [16].

Благодаря своим уникальным характеристикам: прочности, легкости, эстетичности и экологичности, древесина давно используется в строительстве и производстве. Однако, несмотря на преимущества, натуральная древесина имеет ограниченные возможности при конкретном использовании из-за неоднородности структуры, склонности к гниению и изменению размеров под воздействием влаги [4]. Для решения этих проблем были разработаны различные виды композиционных материалов на основе древесины, которые

сочетают в себе ее лучшие качества.

Одним из таких материалов является клееная древесина. Клееная древесина – это строительный материал, который создается путем склеивания слоев древесины, обычно шпона или ламелей, с применением специальных клеев. Основное преимущество клееной древесины заключается в ее высокой прочности, стабильности формы и устойчивости к деформациям, что делает её востребованной в различных строительных и отделочных работах [9, 11, 97].

Существует несколько основных разновидностей клееной древесины, одной из которых является фанера [4]. Фанера представляет собой многослойный композит, состоящий из нескольких слоев древесного шпона, склеенных вместе под высоким давлением и температурой. Слои шпона укладываются так, чтобы направления волокон соседних слоев были перпендикулярны друг другу. Это обеспечивает однородность механических свойств фанеры, устойчивость к деформации и растрескиванию.

Фанера обладает рядом преимуществ, к которым можно отнести высокую прочность и стабильность размеров, легкость в обработке, универсальность применения.

Фанеру классифицируют по различным признакам:

1. По технологии производства:

- лущеная фанера, самый распространенный тип, изготавливается путем склеивания лущеного шпона;
- строганая фанера, изготавливается склеиванием шпона, полученного путем строгания поперечных слоев заготовок древесины;
- пиленая фанера, шпон для которой изготавливается путем распиловки древесных заготовок.

2. По типу применяемого клея фанера делится на следующие марки:

- ФСФ – изготавливается путем склеивания шпона клеем на основе фенолформальдегидной смолы, обладает высокой водостойкостью и прочностью;
- ФКМ – изготавливается путем склеивания шпона клеем на основе на

основе меламиновой смолы. Имеет средний уровень влагозащиты и хорошую экологичность;

- ФК – изготавливается путем склеивания шпона клеем на основе карбамидной смолы. Состав клея безвреден для человека, но не обеспечивает древесине высокую влагостойкость;
- ФБА – фанера на основе альбуминоказеинового клея. Имеет экологически чистый состав с самыми худшими показателями влагостойкости;
- ФБ – фанера на основе бакелитовой смолы. Дорогой и универсальный вариант с высоким уровнем влагостойкости и прочности [97].

Ещё одним видом клееных композиционных материалов является клееная древесина, которая производится путем склеивания отдельных брусьев или досок.

Как показывает мировая практика, клееные деревянные конструкции обладают большими преимуществами, поэтому в последние годы они получили широкое распространение во многих странах. Во-первых, клееная древесина обладает большей прочностью по сравнению с массивной древесиной. Это связано с тем, что в процессе производства дефекты, такие как сучки, трещины и смолистые карманы, можно устранить или стратегически распределить по объему материала. Это делает клееную древесину более однородной и в своих свойствах. В клееной древесине волокна отдельных слоев могут быть направлены таким образом, чтобы компенсировать слабые места и сделать материал устойчивее к определенным видам нагрузок. В массивной древесине естественный рост может обуславливать нерегулярный рисунок волокон, ослабляющий структуру. Во-вторых, она обладает хорошими звукоизоляционными свойствами, что делает её привлекательной для использования в строительстве концертных залов, учебных заведений и других объектов, требующих высоких акустических характеристик.

Ещё одним видом композиционных материалов на основе древесины являются древесно-наполненные композиты. К ним относятся древесно-

стружечных плит (ДСтП), древесноволокнистых плит (ДВП), древесно-полимерные композиты (ДПК).

ДПК – это материал, созданный путем смешивания древесного наполнителя или волокон с термопластичными полимерами (пластиками). Основные компоненты обычно включают древесную муку, стружку, опилки, а также полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, в случае с биоразлагаемыми ДПК – полигидроксиалканоат, полилактид и т.д. [18].

К основным преимуществам ДПК можно отнести экологичность, так как использование древесных отходов снижает нагрузку на окружающую среду, долговечность, устойчивость к влаге, ультрафиолету и температурным колебаниям, высокую стойкость к механическим повреждениям, легкость обработки и монтажа.

Соотношение компонентов ДПК может варьироваться. Обычно древесина составляет от 50 % до 70 % от общего объема, а пластик от 30 % до 50 %. В некоторых случаях добавляют специальные добавки: стабилизаторы, цветные пигменты, антипирены и биоразлагаемые материалы для улучшения характеристик конечного продукта [6].

Древесно-полимерные композиты находят применение в самых разных отраслях. В строительстве они применяются в качестве декинга, фасадных панелей, настилов, ограждений, перил. В мебельной промышленности в качестве садовой мебели, столешниц, шкафов. Применяются также во внутренней обшивке автомобилей, элементов их интерьера.

Древесина, как и многие другие целлюлозосодержащие материалы растительного происхождения, обладает множеством ценных свойств, таких как низкая удельная плотность, широкая доступность, хорошая смачиваемость и легкость обработки. Однако наряду с этими положительными качествами, древесина имеет и отрицательные характеристики, усложняющие получение материалов высокой прочности.

Органический целлюлозный материал, такой как древесина, имеет несколько специфических особенностей, которые могут негативно влиять на

процессы структурообразования, прочность и стойкость древесных композитов. Одной из таких особенностей является гигроскопичность. Древесина впитывает и отдаёт влагу в зависимости от окружающей среды, что приводит к изменению размеров и формы древесного материала. Это вызывает проблемы с усадкой и растрескиванием. Также древесина имеет неоднородную структуру с различиями в плотности, пористости и механических свойствах по всей её массе, что приводит к неоднородности композитов, осложняя тем самым процессы структурообразования. Помимо этого, древесина подвержена воздействию грибков, плесени, насекомых и других организмов, что также сказывается на структурообразовании и механических характеристиках.

Ученые Канадского университета Д. Барретт и Р. Фоски исследовали влияние повышенной влажности окружающей среды на долговечность строительных деревянных конструкций. Было установлено, что при выдержке древесины в переменных условиях влажности, происходит ее разбухание и усадка, что в дальнейшем приводит к деформации и гниению [108].

Именно поэтому разработка новых способов улучшения эксплуатационных свойств целлюлозосодержащих материалов растительного происхождения на сегодняшний день является актуальным направлением исследований.

1.2 Классификация методов модификации древесины для применения в композитах

Благодаря уникальным свойствам, структуре и возобновляемости, древесина и материалы на её основе активно используются в самых разных областях – от строительства до производства бумаги. Но, несмотря на её полезные качества, древесина подвержена гниению, воздействию влаги, насекомых и может менять свои размеры из-за влажности. Чтобы расширить область применения древесины и продлить срок её службы, проводят

различные виды обработки и модификации.

Модификация древесины – это всеобъемлющий термин, описывающий применение химических, механических, электрофизических или биологических методов для изменения свойств материала.

На основании аналитического обзора зарубежной и отечественной литературы была разработана классификация методов модификации древесного наполнителя, представленная на рисунке 1.1.



Рисунок 1.1 – Классификация методов модификации древесного наполнителя

Общие методы модификации включают физическую, термическую, химическую, биологическую и механическую обработку.

Способы модификации, затрагивающие только химический состав клеточной стенки материала, такие как фурфулирование, ацелирование, пропитка терморреактивными смолами и мономерами целесообразно отнести к химическим. Эти методы осуществляются посредством затвердевания химических веществ внутри структуры древесины, что, в свою очередь, изменяет её химический состав. По этой причине такие процессы целесообразно отнести к химическим методам обработки древесины.

В настоящее время о механизмах действия химической модификации на

древесину известно следующее: в модифицированной древесине понижается равновесное содержание влаги, и, следовательно, у древесного материала за счёт блокирования активным компонентом пор снижается водопоглощение, что предотвращает гниение, повышается стойкость к истиранию, улучшается адгезия между древесным волокном и полимерной матрицей, что способствует увеличению показателей механических свойств [108].

Одними из наиболее известных процессов, включающих химическую модификацию клеточной стенки древесины в полной или частичной степени, являются ацетилирование и фурфурирование. Ацетилирование представляет собой введение ацетильных групп ($\text{CH}_3\text{CO}-$) в клеточную структуру древесины посредством химических реагентов, таких как уксусный ангидрид или кетен. Этот процесс приводит к образованию сложных эфиров путём реакции гидроксильных групп ($-\text{OH}$) целлюлозы и других полисахаридов с ацетильными группами. В результате уменьшается гигроскопичность древесины, что способствует повышению её стабильности размеров и сопротивляемости биологическому разложению.

Фурфурирование включает пропитку древесины фурфуриловым спиртом (фурфуролом), который затем полимеризуется внутри клеточной стенки под действием катализаторов и/или тепла. Фурфурильные полимеры, образующиеся в процессе, заполняют поры древесины и связываются с её структурными компонентами, что также улучшает её механические свойства и устойчивость к влаге, насекомым и микроорганизмам.

Первые систематические исследования химических превращений компонентов древесины, включая целлюлозу и лигнин, в процессе ацетилирования были проведены немецким ученым В. Фуксом. В его работе [119] описывается, что при ацетилировании еловой древесной муки уксусным ангидридом в присутствии серной кислоты при температуре $50 - 80\text{ }^\circ\text{C}$ образуются продукты глубокой модификации с выходом до 150 %. Было установлено, что при таких мягких условиях ацетилирования содержание метоксильных групп в составе древесины не уменьшается. Автор объяснял это

тем, что химический состав древесины, в частности лигнин, в процессе ацетилирования не подвергается деструктивным изменениям.

В работе [86] проведено исследование некоторых механических свойств ацетилированной древесины. Было установлено, что обработка цельной древесины уксусным ангидридом и последующее ацетилирование при температуре 120 – 125 °С в течение 24 часов приводят к увеличению массы древесины на 26 – 32 %. Этот прирост массы обусловлен химической модификацией целлюлозных волокон, происходящей в результате реакции ацетилирования, которая включает замену гидроксильных групп на ацетильные группы.

Ученными технического института Словении [116] детально изучены упругие свойства ацетилированной древесины, а также её сопротивление истиранию при условиях повышенной влажности. Исследование показало, что динамические упругие модули, а также сопротивление истиранию у ацетилированной древесины с высокой влажностью значительно выше по сравнению с натуральной древесиной той же влажности. Это свидетельствует о том, что процессы ацетилирования улучшают структурную стабильность и механическую стойкость древесины в условиях, где присутствует высокое содержание влаги. Помимо этого установлено, что ацетилированная древесина демонстрирует высокую податливость к различным методам механической обработки, что расширяет возможности её применения в различных технологических процессах.

По результатам исследования вопроса современного состояния разработки технологий предварительной обработки и модификации древесного наполнителя установлено, что данное направление широко применяется в качестве способа регулирования физико-механических, эксплуатационных, декоративных свойств материала [7, 86, 75-77].

В традиционных классификациях методов обработки древесины процессы термической модификации обычно относят к физическим методам обработки.

Однако, в предлагаемой нами классификации этот процесс, ввиду его протекания в физических условиях и сопровождении значительными химическими изменениями структурного вещества, вынесен в новую группу – физико-химические методы, куда также отнесены активно исследуемые в настоящее время плазменные, ультрафиолетовые и озоновые методы обработки.

Разными исследователями [12, 17, 75, 105] были изучены последовательные стадии термической обработки древесины в условиях отсутствия кислорода воздуха. При этом данный процесс делят на несколько стадий: прогрев материала, сушка, термическое разложение и охлаждение термомодифицированной древесины.

Стадия сушки древесины заканчивается примерно при 120 °С. На начальной стадии термической модификации происходит удаление свободной влаги из древесины, а также высвобождение части связанной влаги из клеточных стенок. В этом диапазоне температур происходит механическое испарение влаги под воздействием тепла. Данный процесс способствует снижению вероятности образования трещин и дефектов в дальнейшем, а также обеспечивает равномерное прогревание материала на последующих стадиях [28].

С повышением температуры обработки начинается стадия терморазложения (150 – 220 °С), включающая в себя гемицеллюлозный распад. На этом этапе начинается термическое разложение гемицеллюлоз и частично лигнина. Гемицеллюлозы состоят из полисахаридов и являются менее термостабильными компонентами растительного материала. Их разложение приводит к образованию органических летучих веществ и воды, а также к изменению механических свойств древесины, таких как снижение гигроскопичности и улучшение биостойкости [34]. При температуре выше 220 °С начинается процесс деполимеризации целлюлозных цепей, что сопровождается образованием фурановых соединений, левоглюкозана и других продуктов термического распада. Этот процесс приводит к

значительному ослаблению прочностных характеристик древесины.

Основной стадией термической модификации древесины является охлаждение. Эта стадия необходима для предотвращения самопроизвольного возгорания материала и стабилизации его внутренних структур. В процессе охлаждения древесина постепенно теряет накопленное тепло, что позволяет снизить вероятность термического разрушения её клеточной структуры.

Охлаждение проводится в условиях ограниченного доступа кислорода, что минимизирует возможность окисления и обеспечивает сохранение механических свойств древесины. Уменьшение температуры также способствует снижению влажности путем испарения остатков влаги, содействуя достижению оптимального уровня влажностных показателей для дальнейшей эксплуатации материала.

Основной целью термической обработки древесины при создании композиционного материала является снижение гидрофильности наполнителя. Эта цель, главным образом, достигается за счет частичного удаления гемицеллюлозы, являющейся одним из основных компонентов древесины, отвечающих за её гидрофильные свойства.

Гемицеллюлоза представляет собой группу полисахаридов с низкой степенью полимеризации по сравнению с целлюлозой, что обеспечивает её высокую реакционную способность и подверженность разложению при термической обработке [91]. Частичное удаление гемицеллюлозы при термической обработке приводит к снижению способности древесины к поглощению влаги. Это важно для создания композиционных материалов, так как повышенная гидрофильность наполнителя может негативно сказаться на адгезии между матрицей и наполнителем, а также на стабильности и долговечности конечного продукта.

Кроме термической обработки из литературы известны и другие методы удаления гемицеллюлозы из древесины, такие как экстракция в нейтральных или щелочных растворах [22]. Эти методы более эффективны, однако являются агрессивным и приводят к изменению других компонентов

древесины. Поэтому в данном контексте предварительная термическая модификация представляет собой привлекательную альтернативу, так как она позволяет снизить гидрофильность древесины без необходимости применения химических веществ.

Термомодифицирование древесины заключается в ее нагревании до определённых температур для улучшения свойств материала, таких как стабильность размеров, устойчивость к гниению и деформациям. Процесс термомодифицирования может проводиться различными способами в зависимости от среды и условий, в которых происходит нагревание. К наиболее распространённым способам термической модификации древесины относится термомодификация во влажных средах с применением пара (древесину помещают в камеру, где её нагревают паром до заданных температур, обычно варьирующихся от 160 °С до 240 °С) [12] и термомодификация с использованием различных жидкостей [28]. К модификации в сухих условиях относится термообработка инертными газами, например, азотом (материал помещается в герметическую камеру, из которой откачивается воздух и подается азот. Данный метод исключает возможность окисления при высоких температурах, достигающих 240 °С) [31, 35]. Аналогично обработке древесины во влажной среде, цвет древесины меняется до темно-коричневого. Такие свойства, как стабильность размеров, устойчивость к грибковым заболеваниям, сорбция паров воды и долговечность древесины при термообработке – улучшаются. Равновесная влажность термодревесины уменьшается до 2 – 4 %. Однако установлены и негативные последствия, такие как снижение прочности, твердости и др. Это происходит из-за разложения гемицеллюзы и деполимеризации целлюлозы.

Воздействие процесса термомодифицирования наполнителя на основные характеристики древесно-композиционных материалов было исследовано как российскими, так и зарубежными учеными [78, 99].

Авторами представлена работа [73], в которой сравнивались эксплуатационные характеристики полимерной плиты, изготовленной с

применением предварительно модифицированного древесного наполнителя. Наполнитель был подготовлен путем обработки в горячей жидкости и получен из твердых пород древесины. Для сравнения проведены аналогичные испытания композитов, изготовленных с использованием необработанного сырья. В качестве связующего полимера использовался полипропилен, известный своими хорошими механическими свойствами и устойчивостью к химическим воздействиям. Эксперименты включали комплексные испытания на прочность при различных условиях эксплуатации для оценки влияния обработки древесного наполнителя на конечные свойства полимерного композита. На основании проведенных сравнительных исследований выявлены значительные улучшения прочностных показателей композитов, изготовленных с использованием предварительно обработанного древесного наполнителя. В частности, прочность при статическом изгибе увеличилась на 13 % по сравнению с образцами, содержащими необработанное сырье. Прочность при растяжении также показала увеличение на 19 % по отношению к исходным материалам.

Westin M. и его соавторы [127] провели исследование, направленное на изучение влияния предварительной высокотемпературной обработки древесины на долговечность древесно-полимерных композитов (ДПК). В качестве наполнителя для композитов использовалась термомодифицированная древесина, которая предварительно измельчалась до состояния, пригодного для использования в качестве наполнителя для ДПК и затем смешивалась с полимером для создания композиционного материала. Полученные образцы подвергались биоразложению в различных условиях, включая воздействие грибов, нахождение в грунте и в морской среде. Образцы ДПК выдерживались в контролируемых биоразлагаемых средах в течение 70 суток для оценивания их устойчивости к биодеградации. Было выявлено значительное повышение биостойкости древесно-полимерных композитов, содержащих термобработанную древесину, по сравнению с композитами на основе необработанной древесины. Образцы, погруженные в грунт, показали

особенно высокую устойчивость к воздействию почвенной микрофлоры. Даже после периода в 200 – 300 суток термически модифицированные образцы ДПК продолжали успешно сопротивляться биодegradации. Результаты исследования свидетельствуют о существенном увеличении долговечности и биоустойчивости древесно-полимерных композитов при использовании термомодифицированной древесины в качестве наполнителя. Полученные данные подтверждают возможность применения таких композитов в условиях, где высокая стойкость к биологическим агентам имеет критическое значение. Выводы, полученные в данном исследовании, также находят подтверждение в других научных работах, включая исследование, упомянутое как [124], где отмечалось аналогичное повышение сопротивляемости к распаду при использовании термомодифицированного древесного сырья.

Sekino и др. проводилось исследование, направленное на изучение влияния предварительной термической обработки целлюлозосодержащего сырья на качество производимой из него прессованной древесины. Основная цель работы заключалась в определении влияния различных условий предварительной обработки (температуры и, возможно, длительности) на размеры, прочность и стабильность древесно-стружечных плит. Исследования показали, что предварительная обработка целлюлозосодержащего сырья при определенных температурах значительно улучшила качество готовых плит. А именно, плиты, созданные из сырья, обработанного при более высоких температурах, демонстрировали повышенную стабильность размеров. Помимо этого, одним из выявленных преимуществ термической обработки являлось значительное снижение внутренних напряжений в материале, которое благоприятно сказывается на адгезионных свойствах связующего, что, в свою очередь, уменьшает вероятность растрескивания и деформации плит в процессе эксплуатации [122].

Авторами Paul W., Ohlmeier M. и др. [119] было отмечено, что с повышением температуры обработки древесного наполнителя наблюдается снижение электромагнитной совместимости OSB плит. При этом в результате

использования обработанной древесины для изготовления плит, толщина их разбухания значительно снизилась независимо от количества применяемой смолы.

В исследованиях, проведённых Hosseinaei O и др. [112], было выявлено, что предварительная термическая обработка и экстракция древесных частиц оказывают существенное влияние на свойства ДПК. Термическая обработка увеличивает модуль упругости на изгиб за счёт структурных изменений в древесине, в то время как экстракция снижает впитываемость воды и разбухание готового изделия за счёт устранения гидрофильных компонентов. Совершенствование этих процессов способствует получению более стабильных и прочных композитных материалов, что открывает новые возможности для их применения в различных отраслях.

Исследования [78, 101], посвященные воздействию термообработки древесного наполнителя на основные свойства среднеплотных древесноволокнистых плит (МДФ), позволили выявить ряд ключевых результатов. Процесс термической модификации древесины способствует снижению ее разбухания, однако при температуре обработки выше 120 °C повышает водопоглощение и снижает механические свойства материала. Также было выявлено, что термообработка уменьшает внутренние силы сцепления. Это связано с уменьшением полярности поверхности древесины, вызванным воздействием высоких температур. Снижение полярности поверхности приводит к меньшему смачиванию древесины связующим веществом, что делает адгезию менее прочной.

Также применение термомодифицированного древесного сырья в производстве композитов изучалось и в трудах отечественных авторов. Например, в работе [35] исследовалось воздействие термической обработки на физико-механические свойства древесно-полимерных композиционных материалов (ДПКМ). В указанной работе в качестве наполнителя использовалась термомодифицированная древесная мука, а в качестве полимерного связующего – полипропилен. Исследование показало, что

термообработка древесной муки при температуре 225 °С оказывает значительное влияние на конечные свойства композитного материала. В частности, было установлено, что у композита, изготовленного из термообработанного древесного сырья, снижается водопоглощение на 32 % по сравнению с материалом, изготовленным из необработанной древесной муки. Это существенное снижение водопоглощения обусловлено изменениями в структуре древесной муки под воздействием высокой температуры, что приводит к уменьшению количества гидрофильных групп, отвечающих за сорбционные характеристики. Кроме того, было выявлено, что прочность композита увеличивается на 38 % по сравнению с аналогичным материалом из необработанного сырья. Этот эффект можно объяснить улучшением адгезии между термомодифицированной древесной мукой и полимерным связующим, что, в свою очередь, повышает общую структурную целостность и прочностные характеристики конечного материала. Также исследователи отметили, что предварительная высокотемпературная обработка древесной муки способствует сохранению физико-механических характеристик ДПКМ после испытаний на морозостойкость, что означает пригодность материала на основе термически обработанной древесной муки для использования в условиях перепада температур.

В Санкт-Петербургском государственном лесотехническом университете была проведена серия исследований, направленных на улучшение водоотталкивающих свойств фанеры с помощью специального процесса, известного как маслотермообработка [99]. Этот метод предполагает обработку материала при высоких температурах с применением закалочного масла, что помогает изменить структуру древесного волокна и снизить его гидрофильность. Во время исследований было установлено, что использование маслотермообработки существенно повышает водостойкость фанерных изделий. Этот вывод был подтвержден многократными экспериментами, показавшими значительное снижение водопоглощения обработанных фанерных композитов. Основным механизмом улучшения

водоотталкивающих свойств является изменение химической и физической структуры целлюлозы в древесине, что делает её менее подверженной гидратации и разбуханию.

В работе Беляковой Е.А. [19] рассматривалось влияние термической обработки на механические характеристики древесины. Исследования показали, что при повышении температуры обработки древесина демонстрирует существенное снижение механических свойств. Так, например, при глубоких степенях термической обработки наблюдается уменьшение ударной твердости древесины до 36 %. Это означает, что материал становится менее устойчивым к внезапным механическим ударам и воздействиям, что ограничивает его применение в конструкциях, где требуется высокая сопротивляемость к ударным нагрузкам. С повышением температуры термической обработки предельная прочность древесины при сжатии снизилась до 28 %, что, в свою очередь, ограничивает применение термодревесины в конструкциях, где материал подвергается постоянным или периодическим нагрузкам, так как понижается его способность к сопротивлению сжимающим усилиям. Также наблюдалось уменьшение предела прочности при изгибе до 33 %. Это говорит о том, что материал становится менее гибким и больше подвержен разрушению при приложении изгибающих усилий. Несмотря на снижение большинства механических характеристик, термодревесина демонстрирует высокую перспективность в качестве отделочного и конструкционного материала благодаря своим улучшенным характеристикам биостойкости.

Анализ существующих научных публикаций показывает, что предварительная термическая модификация древесного сырья вызывает значительный интерес среди исследователей. Основным требованием к такому способу обработки является снижению гидрофильности целлюлозосодержащих наполнителей, используемых в композитах, что достигается за счёт уменьшения количества гидроксильных групп, способствующих водопоглощению. Однако, следует отметить, что такие

термически обработанные композиты могут демонстрировать снижение прочностных характеристик. Это связано с тем, что высокая температура обработки может уменьшить эластичность и прочность волокон целлюлозы.

Несмотря на возможное снижение прочности и других эксплуатационных свойств изделий, обусловленных термообработкой, она предоставляет новые возможности для использования модифицированных материалов в различных сферах, где важны водоотталкивающие свойства. Такие материалы могут найти применение в строительстве, производстве мебели и других отраслях, где требуются прочные и долговечные водостойкие материалы.

Аналогично термической модификации, плазменная, озоновая и ультрафиолетовая обработки также включают физические воздействия, вызывающие химические изменения в структуре древесины. Однако изменения носят поверхностный характер, не затрагивая весь объем материала, как в случае с термообработкой.

Плазменная обработка – это достаточно распространенный вид модификации, при котором происходит изменение свойств поверхности материала за счёт обработки ионизированными газами. Состояние плазмы, известное как четвертое состояние вещества, может быть представлено в виде частично ионизированной газовой среды, состоящей из электронов, ионов, фотонов и различных нейтральных частиц на многих различных уровнях возбуждения, которые могут физически или химически взаимодействовать с органическим веществом [22,23].

Первые попытки развития теории плазменных технологий и создания специального оборудования берут свое начало с середины XX века. В этот период ученые начали осознавать потенциал плазмы (горячего и ионизированного газов) для различного промышленного и научного применения. Разработка теоретических основ и экспериментальных методов создала предпосылки для широкого внедрения плазменных технологий в промышленность. С середины 60-х годов XX века началась активная работа в

области плазмохимии и смежных наук, таких как физика плазмы, физика высоких температур, электроника и электротехника. Эти направления сыграли ключевую роль в развитии плазменных технологий. Исследования в области физики плазмы позволили ученым понять основные свойства ионных и электронных компонентов плазмы, их взаимодействие и механизмы передачи энергии. Изучение поведения материалов и веществ при высоких температурах, характерных для плазмы, позволило создать теоретические модели и предсказать поведение различных веществ в плазменном состоянии. Это направление стало основой для разработки материалов, способных выдержать экстремальные условия плазменной технологии. Благодаря совокупности этих научных достижений удалось разработать первые плазмотроны – устройства для генерирования плазмы. Эти устройства были сравнительно простыми и недорогими по конструкции, что способствовало их быстрому внедрению в промышленность [29].

Интерес к химии газовых разрядов значительно возрос в конце 1960-х годов. Именно в этот период в научную литературу вошел новый термин «плазмохимия», который сегодня широко используется исследователями и учеными. Плазмохимия занимается изучением химических процессов, протекающих в плазме, т.е. в веществе, в котором газ ионизирован и содержит значительное количество свободных электронов и ионов. Одной из ключевых фигур, сыгравших важную роль в становлении и развитии плазмохимии как научной дисциплины, был профессор Л.С. Полак. Его деятельность оказала значительное влияние на развитие как теоретических, так и прикладных исследований в этой области. Профессор Полак Л.С. основал научную школу плазмохимии в СССР, которая стала одной из ведущих в мире. Под его руководством были проведены многочисленные фундаментальные и прикладные исследования, приведшие к значительным открытиям в области плазменной химии [39].

Однако в последние годы технологии плазменной обработки поверхности претерпела серьезные изменения [10]. Сегодня плазма всё чаще

используется для изменения свойств поверхности древесины с целью улучшения адгезии клеев и эксплуатационных характеристик древесных покрытий.

Современными исследователями из мировых научных институтов [37, 95, 107] было выявлено, что такой способ модификации изменяет такие поверхностные свойства материала, как смачиваемость и адгезия, а также улучшает способность поглощения жидкости.

В исследованиях [39, 92] было описано, что плазменная обработка, в основном, увеличивает полярную составляющую поверхностной энергии и положительно влияет на свойства поверхности древесины. Основными компонентами древесины являются лигнин, гемицеллюлоза и целлюлоза, которые составляют около 95 % массы древесины. Клархофером и др. [108] показано окисление лигнина (образование окисленных кислородом функциональных групп) и уменьшение содержания целлюлозы (потеря гидроксильных групп, образование двойных связей C/O) в результате плазменной обработки [35]. Волькенхауэр улучшил свойства композитов древесина/полиэтилен и древесина/полипропилен, модифицированных плазмой атмосферного давления и окружающего воздуха для повышения адгезионных свойств [121].

Согласно литературным исследованиям, такие факторы нанесения плазмы как скорость обработки, рабочее расстояние, давление, время нанесения, мощность и частота были эффективными в изменении характерных свойств поверхности материала. В дополнение к этому свойства изменяются в зависимости от геометрии и частоты электрода, индуцируемого плазмой и коронным разрядом [84, 86, 109].

Кроме того, плазменная модификация положительно влияет на характеристики поглощения деревянными материалами воды и модифицирующих агентов на водной основе [74, 98], а также на глубину проникновения клеев, нанесенных на предварительно обработанные деревянные поверхности [81]. Чен и др. [110] сообщали об увеличении

адгезионной прочности фанеры, изготовленной из шпона тополя, обработанного плазмой.

Плазменная обработка при атмосферном давлении увеличивает свободную энергию поверхности термически модифицированной древесины бука [73] и, таким образом, улучшает смачивание и поглощение воды и меламиновой смолы на водной основе [78]. Термически модифицированная древесина может быть очень восприимчива к плазменной обработке из-за более высокого содержания в ней конденсированного, более гидрофобного лигнина.

Поэтому можно сделать вывод, что плазменная обработка поверхности демонстрирует огромный потенциал для улучшения адгезии клеев и покрытий к древесине. Следовательно, новые комбинации материалов, отказ от грунтовок и экономия затрат являются основными преимуществами предлагаемой технологии [3].

Модификация высокочастотной плазмой способна решить большой круг задач: снятие остаточных напряжений, изменение шероховатости поверхности, удаление рельефных и трещиноватых слоев, повышение коррозионной стойкости, активация поверхности материала к финишной обработке, повышение водопоглощения.

В целом ряде работ [4-9] многими авторами проведены исследования действия плазмы на полимеры, в ходе которых установлено, что при действии низкотемпературной плазмы существенные изменения происходят и в самой структуре полимера.

Известна работа ученых [123], которые проводили плазменную обработку поверхности сосны и березы под низким давлением в высокочастотном разряде воздуха с целью изучения смачивания и активации поверхности. В результате плазменной обработки наблюдалось явное увеличение поверхностной энергии древесины, которое свидетельствует о повышении активности поверхности, что объясняется созданием новых свободных химических групп (например, карбонильных, гидроксильных) на

поверхности древесины под воздействием плазмы. Гидрофильность поверхности деревянных образцов значительно возросла. Особенно это изменение было заметно при воздействии плазменного разряда в течение 5 секунд и более. Повышение гидрофильности способствует улучшению адгезионных свойств поверхности, что может быть полезно для различных промышленных применений, таких как склеивание или покрытие. Исследования также показали, что через 12 дней после плазменной обработки наблюдалось небольшое снижение поверхностной энергии древесины, что могло быть связано с релаксацией поверхности и частичной потерей активных химических групп.

Авторами [118] исследованы волокна осины, которые были активированы плазмой для улучшения связи между частицами и клеем для древесных композитов. Активация материалов проводилась с помощью экологически чистой сухой плазменной обработки. После обработки аргоном, кислородом или аммиачной плазмой осиновые волокна анализировали методами ESCA и FTIR. Волокна были использованы для создания ДВП. Для оценки свойств древесноволокнистых плит из осины были проведены механические испытания и испытания на набухание в воде. Результаты показали, что аммиачная и кислородно-плазменная обработка образцов первичного и экстрагированного осинового волокна была наиболее успешной для модификации поверхности и повышения прочности древесноволокнистых плит.

Еще одно исследование [10] было направлено на определение адгезионных свойств композитов, где применялась обработка принудительной атмосферной (воздушной) плазмой поверхностей из ДПК и непрерывного армированного стекловолокном пластика. При этом армированный стекловолокном пластик состоял из ориентированных непрерывных волокон Е-стекла в полипропиленовой матрице, в то время как ДПК был изготовлен с использованием древесной муки, полипропилена и добавок. Результаты исследований показали, что кислотно-щелочной компонент поверхностной

энергии как для ДПК, так и для армированного стекловолокном пластика после обработки плазмой коррелирует с увеличением смачиваемости. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия проводилась на деревянных и недревесных участках поверхностей ДПК; концентрация кислорода увеличилась в большей степени в недревесных участках. Измерения прочности склеивания на сдвиг показали увеличение на 50 % после FAPT на поверхностях из ДПК (длина разгрузки 2,5 дюйма, 1 проход) и до 200 % для гибридных WPC-FRP.

Обработка плазмой капиллярно-пористых волокнистых материалов из высокомолекулярных соединений представляет собой перспективный метод модификации их поверхности с целью улучшения различных свойств. В данной области достигнуты высокие результаты, что открывает возможности для решения ряда технологических задач. Обработка плазмой позволяет существенно изменить поверхностные свойства полимеров, увеличивая их полярность и химическую активность, влияющую на адгезионные свойства материала. Этот метод находит применение в различных отраслях, включая текстильную промышленность, производство композитов, медицину (например, для создания биосовместимых материалов) и другие сферы [115].

Воздействие активных частиц плазмы на волокнистые материалы из высокомолекулярных соединений может приводить к нескольким ключевым изменениям в их структуре и свойствах. Результаты этого процесса можно разделить на два основных направления: разрушение и модификация полимерных цепей. Под воздействием активных частиц плазмы, таких как ионы, электроны и радикалы, происходит разрыв химических связей в молекулах полимера. Этот процесс приводит к уменьшению молекулярной массы полимера, так как длинные полимерные цепи распадаются на более короткие фрагменты. Также плазма может создавать условия для образования новых химических связей между макромолекулами, что приводит к их сшивке. В результате сшивки формируются трехмерные сетки из макромолекул, что увеличивает среднюю молекулярную массу полимера [116].

В работе [2] изучались изменения, происходящие в углеводном составе древесины осины под воздействием пучка электронов с энергией 0,5 МэВ. Эти изменения носят как качественный, так и количественный характер, и затрагивают различные компоненты древесины. После ее плазменной обработки наблюдалось изменение состава водорастворимых веществ материала, т.е. тех веществ, которые можно экстрагировать водой. Эти водорастворимые вещества включают в себя различные продукты радиационно-химических превращений, которые возникают в результате воздействия электронного пучка. Плазменная обработка древесины привела к ряду химических реакций, включающих разрыв и образование химических связей, а именно карбоксильных групп и накоплению молекул полисахаридов, содержащих остатки моносахаридов – ксилозы и арабинозы. Обработка плазмой приводила к снижению молекулярной массы целлюлозы и гемицеллюлозы, что указывает на разрыв длинных полимерных цепей этих веществ.

Таким образом, на основании проведенного литературного обзора в области термической модификации и плазменной обработки для упрощения и структуризации восприятия процессов обработки древесины выделен новый раздел классификации – физико-химические методы обработки. Так как внешнее физическое воздействие приводит к изменению химического строения вещества, к ним относятся объёмные изменения, как в случае с термической модификацией (происходит термическое разложение гемицеллюлозы по всему объёму обрабатываемого материала), а может быть поверхностная, как в случае с плазменной, озоновой и ультрафиолетовой обработками, когда на наноуровне происходит изменение химического состава поверхности древесины.

Именно поэтому к физическим процессам предлагается относить только те методы, которые сопровождаются только физическими явлениями, без изменения внутреннего химического строения вещества. Это, например, такие процессы как сушка, экстракция и пропитка, при которых полностью

сохраняется структура материала и вещества, вводимые в него, не изменяют химического строения стенки.

Поэтому можно сделать вывод, что такая классификация методов обработки древесины обеспечивает более точное понимание характеристик и последствий различных методов обработки.

Проведенный анализ современных методов модификации древесины в производстве композиционных материалов показал, что одним из наиболее востребованных методов повышения гидрофобности древесины с целью улучшения эксплуатационных характеристик древесного композита является термическая модификация. Однако она приводит к снижению адгезионных свойств, непосредственно влияющих на взаимодействие древесного компонента со связующим, что негативно отражается на конечных потребительских характеристиках продукта. Поэтому, поиск решений, способствующих повышению адгезионных показателей термодревесины является актуальным направлением исследований в области деревообработки.

В то же время, литературный анализ показал перспективность такого метода поверхностной обработки древесины как высокочастотная плазменная модификация, способствующая снижению краевого угла смачивания поверхности материала.

ГЛАВА II. РАСЧЁТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ДВУХСТАДИЙНОЙ ОБРАБОТКИ ИЗМЕЛЬЧЁННОЙ ДРЕВЕСИНЫ

2.1 Физическая картина процесса

Процесс обработки древесины методом предварительной термической модификации, за которой следует высокочастотная низкотемпературная плазменная обработка, является довольно передовым методом модификации свойств древесины. Данный процесс влияет на физические, механические и химические свойства материала, поэтому необходимо рассмотреть его физическую картину.

Стенку клетки древесины можно представить как сетчатую структуру, состоящую из взаимосвязанных длинноцепных молекул целлюлозы, дополнительно связанных гемицеллюлозами и наполненных лигнином. Если сравнить древесину с армированным бетоном, то функцию арматуры в древесине выполняет целлюлоза, перевязку арматуры – гемицеллюлоза, а связующее вещество – лигнин.

Целлюлоза вместе с гемицеллюлозами и белками образует сложную сеть, усиленную к тому же водородными связями – между длинными молекулами целлюлозы, в которых много гидроксильных групп [37].

На рисунке 2.1 схематично представлена клеточная стенка натуральной древесины, состоящая из целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина. Целлюлоза (обозначена голубыми полосами) является основной структурной единицей, гемицеллюлоза (обозначена зелеными линиями) и лигнин (обозначен фиолетовыми линиями) обеспечивают связь и придают древесине устойчивость.

В результате термической модификации при воздействии на материал высокой температуры (160 – 240 °С) часть гемицеллюлозы начинает распадаться. Это приводит к уменьшению количества гидроксильных групп во всем объеме материала, что снижает гигроскопичность древесины по всему

сечению. Это также усиливает её устойчивость к биологическим воздействиям, но при этом клеточные стенки становятся менее эластичными и более хрупкими.

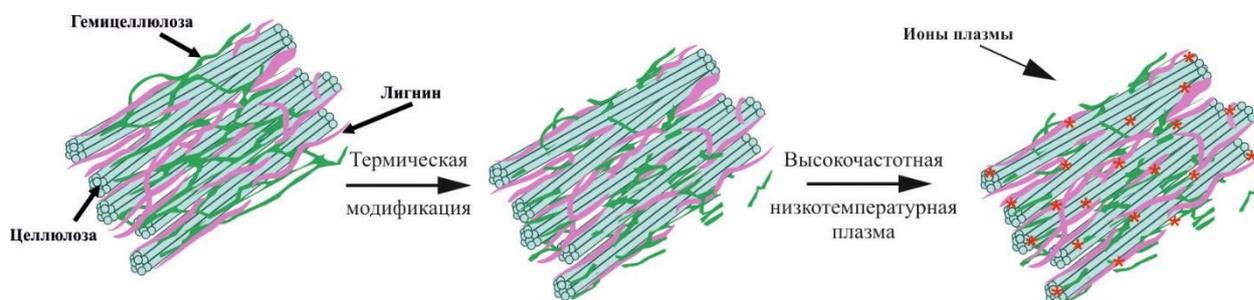


Рисунок 2.1 – Схема процесса обработки древесины методом предварительной термической модификации и последующей высокочастотной низкотемпературной плазменной обработкой

После термической обработки древесина подвергается воздействию высокочастотной низкотемпературной плазмы воздуха. Плазмообразующий газ воздух выбран в связи с тем, что является наиболее доступным и недорогим источником, что снижает дальнейшие затраты; он экологичен; по сравнению с другими видами газа – аргоном, кислородом, азотом – воздух имеет похожую функционализацию: активирует и модифицирует поверхность полимеров ионами кислорода, уменьшая тем самым краевой угол смачивания и улучшая адгезионные свойства древесины. Плазменная обработка включает бомбардировку поверхности древесины ионами плазмы (на рис. 2.1. обозначены красными звёздочками), создаваемой при высокочастотном электрическом разряде. Целью этой обработки является улучшение свойств поверхности в плане повышения адгезии к покрытиям и составам.

Плазменное воздействие помогает в модификации клеточных стенок путем устранения остатков нежелательных веществ и создает новые активные функциональные группы на поверхности древесины, благодаря которым увеличивается реактивность поверхности материала, а вследствие улучшается и адгезия.

При этом, если процесс термомодифицирования древесины достаточно хорошо изучен в трудах [127-132], то высокочастотная плазменная обработка поверхности древесины требует серьезного теоретического рассмотрения и фундаментального обоснования. В этой связи было проведено исследование молекулярной динамики взаимодействия низкоэнергетических ионов плазмообразующего газа с древесиной в высокочастотной (ВЧ) плазме пониженного давления.

2.2 Молекулярная динамика взаимодействия низкоэнергетических ионов плазмообразующего газа воздуха с древесиной в ВЧ плазме пониженного давления

Для описания взаимодействия низкоэнергетических ионов плазмообразующего газа с древесиной в ВЧ плазме пониженного давления использовался метод молекулярной динамики [113]. Метод молекулярной динамики основан на численном решении классических уравнений движения, позволяет получить информацию о процессах, которые происходят в материалах на атомно-молекулярном уровне. Молекулярно-динамическое моделирование используется в области материаловедения как для описания структуры материалов, так и методов их модификации, в том числе для моделирования процессов плазменной обработки полимерных материалов [114–118].

Известно, что эффекты плазменной модификации достигаются за счет взаимодействия частиц плазмы с поверхностью обрабатываемого твердого тела. При ВЧ плазменной обработке поверхность полимерных материалов подвергается бомбардировке ионами плазмообразующего газа с энергиями от 30 до 100 эВ [119]. Взаимодействие частиц плазмы с материалом приводит к изменению конформационной структуры полимера, разрыву межмолекулярных и ковалентных связей, который в том числе может сопровождаться отрывом одиночных атомов и фрагментов макромолекул [120]. Последующее химическое взаимодействие плазмы с поверхностью

полимерных материалов определяется вероятностью протекания химических реакций между образованными макрорадикалами полимера и компонентами плазмообразующего газа.

Древесина – это натуральный композит, состоящий главным образом из целлюлозы (40 – 50 %), гемицеллюлозы (15 – 25 %), лигнина (16 – 30 %) и экстрактивных веществ (1 – 5 %). Её структура и химический состав меняются в зависимости от породы дерева и условий произрастания.

Для разработки математической модели использовался универсальный программный пакет для молекулярно-динамических расчетов LAMMPS, для визуализации расчетов программное обеспечение VMD и Atomify [121, 122]. При создании молекулярно-динамической модели рассматривался процесс взаимодействия низкоэнергетических ионов кислорода с молекулой целлюлозы в ВЧ плазме пониженного давления. Молекула целлюлозы была взята в качестве модельной вследствие наибольшего содержания целлюлозы в древесине. При этом целлюлоза – это полимер, состоящий из молекул глюкозы, соединенных $\beta(1\rightarrow4)$ -гликозидными связями. Таким образом, бета-D-глюкоза является основным компонентом целлюлозы. Молекулярная масса целлюлозы составляет примерно 162 г/моль.

Макромолекулы целлюлозы представляют собой неразветвленные цепочки, включающие остатки β -глюкозы, соединенные гликозидными связями. Результаты визуализации фрагмента макромолекулы целлюлозы с помощью программного пакета VMD представлены на рисунке 2.2.

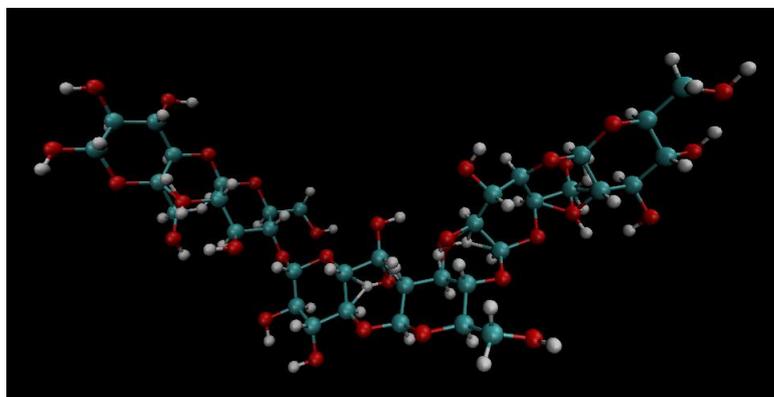


Рисунок 2.2 – Результаты визуализации фрагмента макромолекулы целлюлозы (С – голубой, О – красный, Н – белый)

Моделировался процесс бомбардировки фрагмента макромолекулы целлюлозы ионом кислорода, обладающего кинетической энергией 100 эВ. Размер моделируемой ячейки – $20 \times 29 \times 23 \text{ \AA}^3$, общее количество атомов – 130, граничные условия – периодические, для описания межчастичного взаимодействия использовался потенциал REAXFF [123].

Результаты численных расчетов взаимодействия иона кислорода с фрагментом макромолекулы целлюлозы в ВЧ плазме пониженного давления представлены на рисунке 2.3.

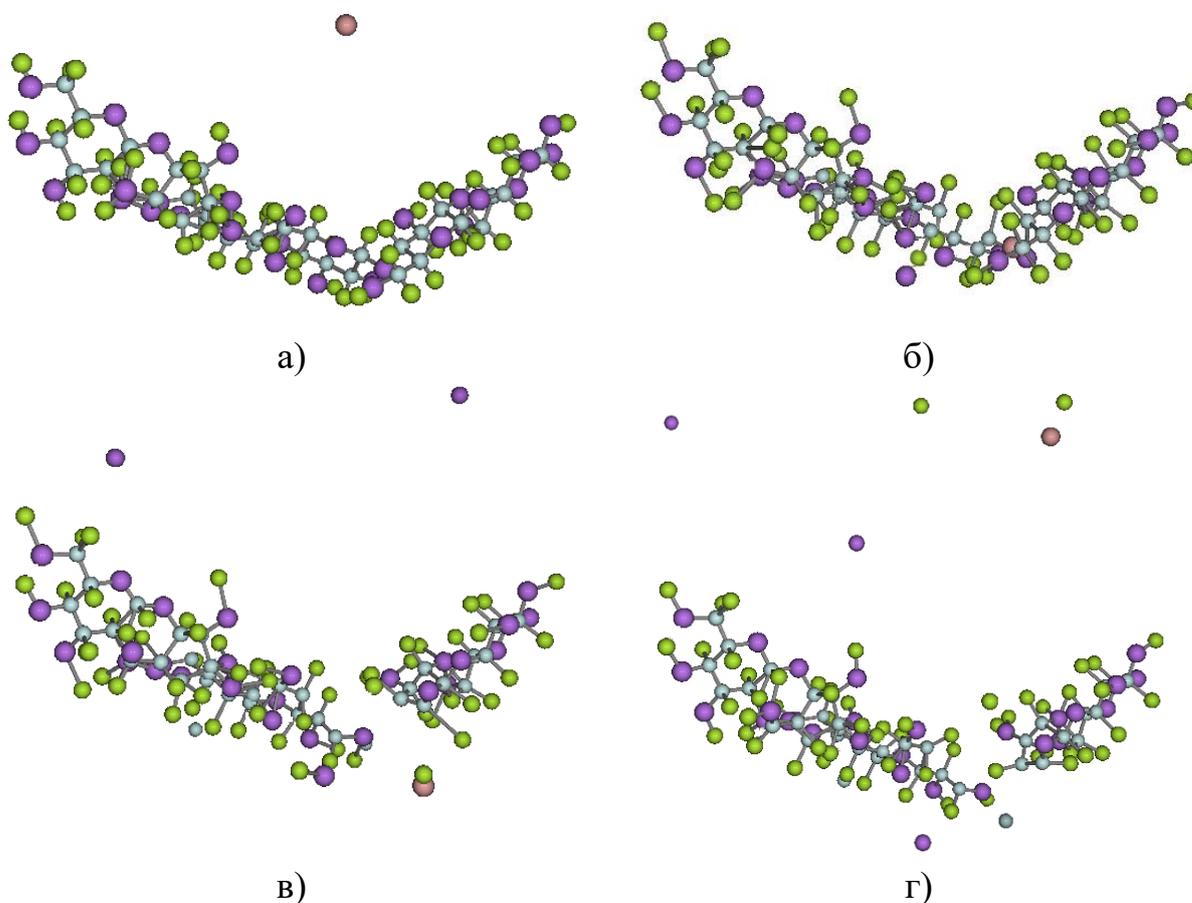


Рисунок 2.3 – Изображение фрагмента макромолекулы целлюлозы (С – голубой, О – фиолетовый, Н – зеленый) при взаимодействии с ионом кислорода (розовый), обладающего кинетической энергией 100 эВ, в ВЧ плазме пониженного давления в момент времени $t = 0 \text{ фс}$ (а), $t = 10 \text{ фс}$ (б), $t = 50 \text{ фс}$ (в), $t = 100 \text{ фс}$ (г)

Визуализация результатов численных расчетов (рисунок 2.3) показала, что при ионной бомбардировке целлюлозы ионом кислорода в ВЧ плазме

пониженного давления происходит разрыв связей С–С и С–О как в главной цепи полимера, так и связей С–Н и О–Н, распыленные частицы представляют собой одиночные атомы С, О и Н.

Состав макрорадикалов, образованных в результате ионной бомбардировки целлюлозы ионом кислорода, представлен на рисунке 2.4.

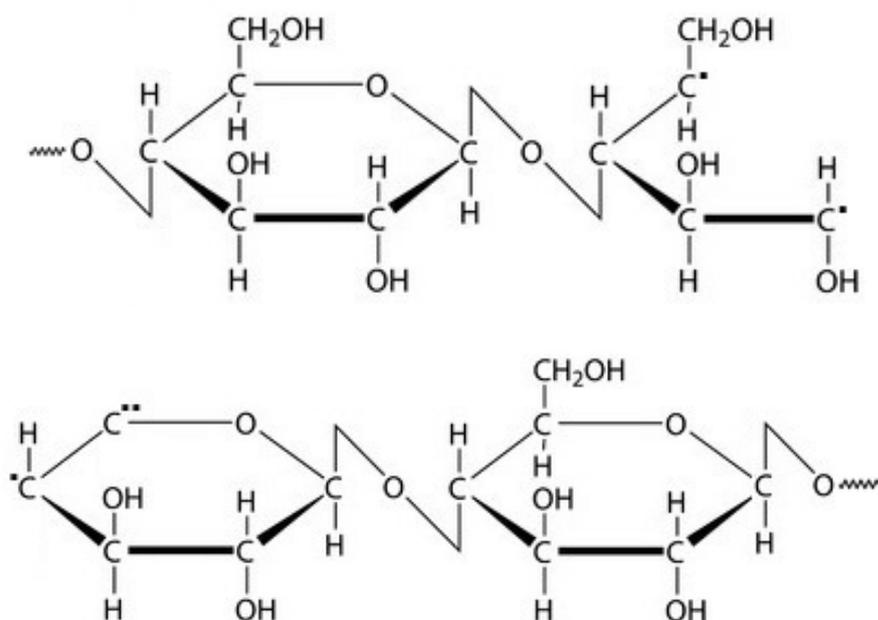
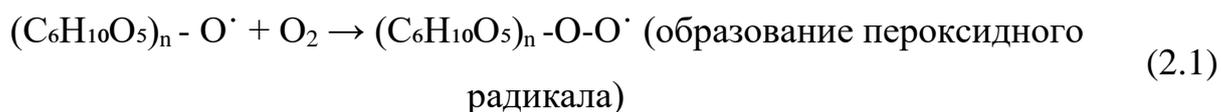


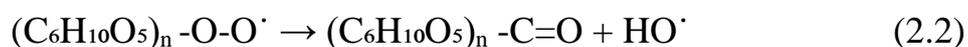
Рисунок 2.4 – Состав макрорадикалов целлюлозы, образованных в результате ионной бомбардировки целлюлозы ионом кислорода в ВЧ плазме пониженного давления

Рассмотрено химическое взаимодействие макрорадикалов целлюлозы, полученных при разрыве ковалентных связей при ионной бомбардировке в ВЧ плазме пониженного давления, с реакционноспособными частицами плазмообразующего газа воздуха. Механизмы образования полярных функциональных групп в результате взаимодействия макрорадикалов целлюлозы с компонентами плазмообразующего газа воздуха представлены в реакциях 2.1 – 2.4.

Наиболее значимым компонентом воздуха, реагирующим с активными радикалами целлюлозы, является кислород. Кислород может эффективно связываться с макрорадикалами, образуя пероксидные группы и кетоновые группы:



Далее пероксидный радикал может стабилизироваться, приводя к формированию карбонильных (кето-) групп:



Кроме того, в процессе плазменной обработки может происходить взаимодействие с водяным паром или прямое образование гидроксильных групп на месте разорванных связей:



В дальнейшем карбонильные и другие окисленные группы могут дополнительно окисляться до карбоксильных групп, увеличивая кислотные свойства целлюлозы:



На рисунке 2.5 представлена наглядная структурная формула механизма образования полярных функциональных групп.

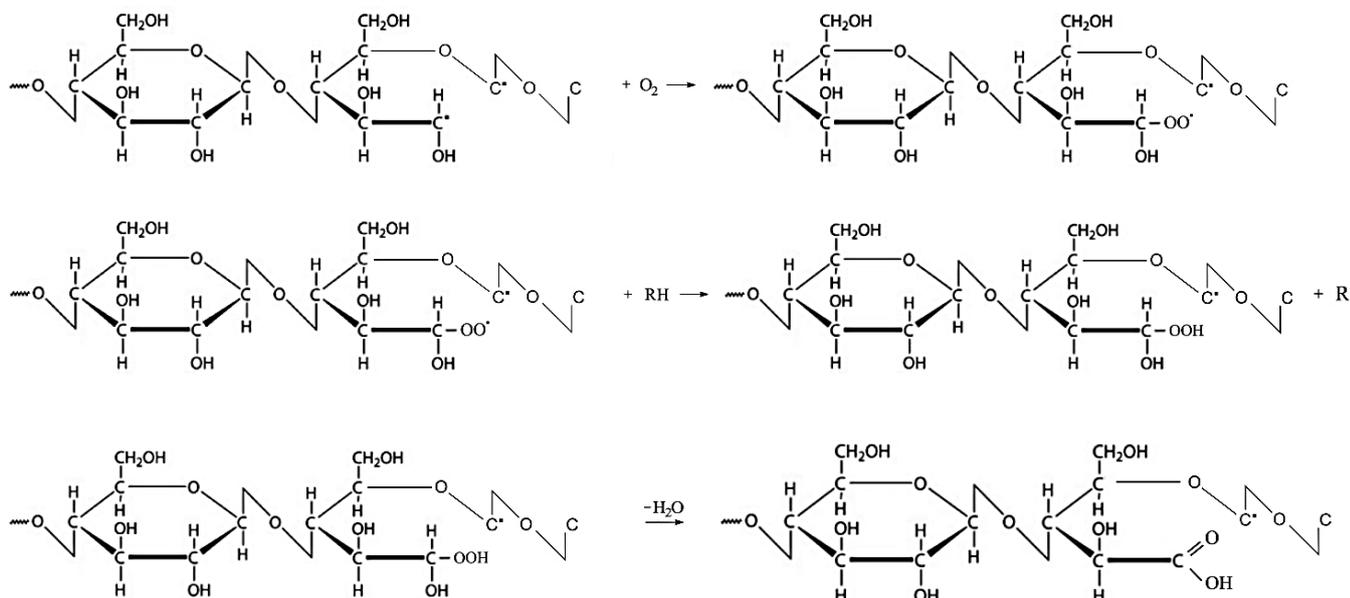


Рисунок 2.5 – Механизмы образования полярных функциональных групп в результате взаимодействия макрорадикалов целлюлозы с компонентами плазмообразующего газа воздуха

Для уточнения механизмов модификации материалов из древесины в ВЧ плазме воздуха исследовано изменение химического состава и структуры образцов методом ИК-спектроскопии. Результаты представлены на рисунке 2.6.

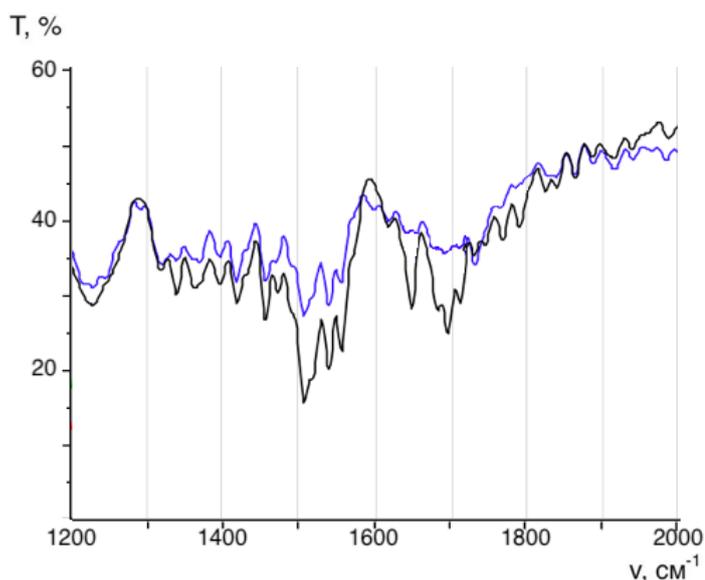


Рисунок 2.6 – Фрагменты ИК-спектров образцов древесины: исходного (синий); модифицированного в ВЧ плазме воздуха (черный)

Наиболее информативные полосы поглощения при исследовании целлюлозы и ее производных методом ИК-Фурье спектроскопии лежат в диапазоне 1200-2000 см^{-1} , в котором регистрируется подавляющая часть изменений, происходящих при окислении образцов [124-125]. Анализ полученных результатов показал, что для образца, модифицированного в ВЧ плазме воздуха, по сравнению с исходным немодифицированным образцом наблюдается повышение интенсивности полос поглощения, отвечающих за внеплоскостные деформационные колебания гидроксильной ($-\text{OH}$) группы (1225 см^{-1}) и деформационные колебания $-\text{OH}$ группы в плоскости (1340 – 1335 см^{-1}). Кроме того, на спектре модифицированного образца наблюдается появление новых полос поглощения характерных для валентных колебаний карбонильных групп ($-\text{C}=\text{O}$) (1710 – 1690 см^{-1}), в том числе с сопряженными связями $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ (1660 – 1640 см^{-1}) [126], а также валентных колебаний карбоксильных групп ($-\text{COOH}$) (1790 – 1770 см^{-1}).

Таким образом, проведенные теоретические и экспериментальные исследования позволяют установить принципиальную возможность протекания химических реакций при взаимодействии древесины с активными частицами ВЧ плазмы воздуха и уточнить механизмы протекания химических реакций.

В результате проведенных исследований установлены основные положения, обосновывающие механизмы модификации древесины в ВЧ плазме воздуха. При взаимодействии низкоэнергетических ионов плазмообразующего газа с древесиной в ВЧ плазме пониженного давления происходит разрыв ковалентных связей в макромолекулах целлюлозы с образованием макрорадикалов с нескомпенсированными химическими связями. В результате взаимодействия макрорадикалов с реакционноспособными частицами плазмообразующего газа воздуха на поверхности модифицируемых образцов происходит образование полярных функциональных гидроксильных, карбонильных и карбоксильных групп, что способствует повышению адгезионного взаимодействия модифицированных древесных материалов с полимерными связующими.

2.3 Математическая модель обработки древесного наполнителя высокочастотной низкотемпературной плазмой

Основной задачей математического описания процесса высокочастотной низкотемпературной плазменной обработки является определение необходимого времени воздействия ионов плазмы на материал, которое в свою очередь зависит от нескольких параметров. Первый три из них – это энергия ионов, мощность разряда и плотность ионного тока. Но также необходимо учитывать параметры обрабатываемого материала, одним из которых является количество молекул целлюлозы на обрабатываемой поверхности.

Многие исследователи [109, 120, 126] в результате обработки

капиллярно-пористых материалов плазмой выявили, что бомбардировка поверхности ионами плазмы происходит в нанослое [86]. Глубину плазменной обработки нельзя значительно увеличить, изменяя параметры плазмы, такие как время, мощность или газ. Именно поэтому дальнейшие расчёты были приняты для глубины обработки в нанослое.

Тогда количество молекул целлюлозы в поверхностном объеме древесины площадью поверхности $S_{\text{мат}}$ (м^2) толщиной 1 нм будет вычисляться по уравнению 2.5:

$$u = 10^{-9} \cdot S_{\text{мат}} \cdot \frac{\rho_{\text{мат}} \cdot \varepsilon \cdot \omega}{M_{\text{рцел}} \cdot N_A}, \quad (2.5)$$

где $\rho_{\text{мат}}$ – плотность материала, $\text{кг}/\text{м}^3$; $M_{\text{рцел}}$ – молекулярная масса целлюлозы, $\text{г}/\text{моль}$; ε – порозность поверхности; ω – содержание целлюлозы в материале; N_A – число Авогадро.

На рисунке 2.7 представлены XPS спектры, полученные благодаря рентгеновской спектроскопии, где черная пунктирная линия – это измеренный спектр, который показывает общее распределение интенсивности в зависимости от энергии связывания, а красная линия обозначает кумулятивную подгонку, которая представляет сумму всех компонентов, соответствующих различным химическим состояниям углерода в материале.

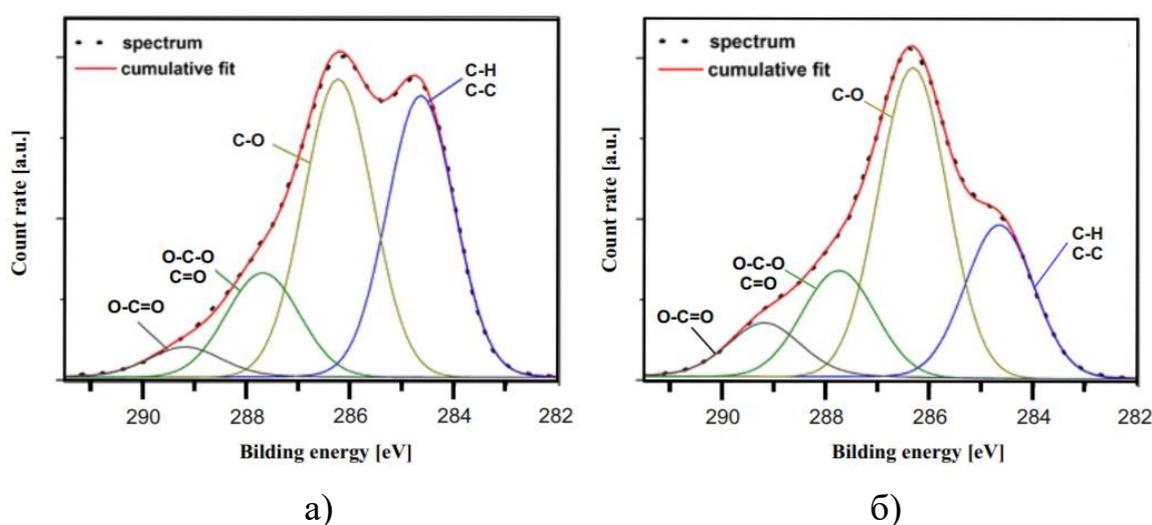


Рисунок 2.7 – Спектр XPS- $\text{C}1s$ и его пиковое разложение:
 а – термодревесина березы, б – термодревесина березы после
 ВЧ-плазменной обработки

Из рисунка 2.7 (а) видно, что после термической модификации в древесине наблюдаются такие химические связи, как C-O (желтый пик) – около 286,5 эВ, O-C=O и C=O (зелёный пик) – около 287,5 эВ, O-C=O (синий пик) – 288,5 эВ и фиолетовый пик, обозначающий связи C-H и C-C – 284,5 эВ.

На рисунке 2.7 (б) представлены результаты исследования пиков древесины, прошедшей предварительную термическую модификацию и последующую высокочастотную плазменную обработку. Видно, что присутствуют одинаковые пики, но с различными энергиями связи, так пик связи C-O составляет 286,5 эВ, O-C=O и C=O составляют около 287,5 эВ и 288,5 эВ, пик связи C-H и C-C составляет 284,5 эВ.

Изменения в ширине и интенсивности пиков говорят о том, что ВЧ-плазменная обработка влияет на химическую структуру материала, изменяя степень окисления углерода или формируя новые химические связи. Это может влиять на функциональные возможности и химические свойства материала, что важно при использовании материала в различных применениях.

Известно, что соотношение O/C в древесине снижается по мере увеличения интенсивности термической модификации [118]. Это объясняется разложением аморфных гемицеллюлоз, богатых гидроксильными группами, в то время как богатый углеродом лигнин остается в древесине.

Процентное содержание функциональных групп на поверхности древесины до и после плазменной обработки представлено в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Процентное содержание функциональных групп на поверхности древесины до и после плазменной обработки

	Xc/Ситог				
	O/C	C-C C-H	C-O	O-C-O C=O	O=C-O
ТМ 210	0,40	43 (3,8)	39 (1,5)	13 (2,0)	4,3 (0,7)
ВЧ + ТМ 210	0,73	24,7 (2,9)	47 (3,1)	18,5 (3,3)	9,8 (1,2)
Разница, %	82,5	-42,8	20,5	42,3	127,9

После термической модификации в древесине имеются пики C–C, C–H и C–O (таблица 1.1), что соответствует увеличению процентного содержания лигнина и уменьшению процентного содержания гемицеллюлозы по сравнению с литературными данными [102]. После плазменной обработки соотношение O/C значительно повышается, поскольку на поверхности древесины образуются группы, богатые кислородом. В термически модифицированных образцах увеличились пики C–O, O–C–O, C=O, O=C–O после плазменной обработки, при этом произошло уменьшение пиков C–C и C–H.

Таким образом, из результатов рентгеновской спектроскопии выявлено, что наибольшее уменьшение энергии связи наблюдается у C–C связей. Поэтому рассчитаем общее количество разорвавшихся связей именно для C–C групп.

Общее количество C–C связей в объеме площадью поверхности $S_{\text{мат}}$ и толщиной 1 нм вычисляем по формуле 2.6:

$$\gamma = 4n \cdot u, \quad (2.6)$$

где 4 – количество C–C связей в одном звене молекулы целлюлозы; n – число звеньев в молекуле целлюлозы.

Для расчета количества разорвавшихся связей, необходимо рассчитать количество бомбардируемых поверхность древесины частиц (H) при плазменной обработке, которая зависит от плотности ионного тока, поступающего на материал (J_i), которая в свою очередь является функцией от мощности разряда.

Для определения плотности ионного тока составим полиномиальное уравнение аппроксимации шестой степени экспериментальных данных [29], полученное путём определения зависимости плотности ионного тока от мощности разряда (рис.2.8). Получим уравнение 2.7:

$$J_i = 0,0521W_p^6 - 0,247 W_p^5 + 0,0781 W_p^4 + 1,4948 W_p^3 - 3,41 W_p^2 + 2,9759 W_p - 0,1211, \quad (2.7)$$

Величина достоверности аппроксимации $R^2 = 0,9989$.

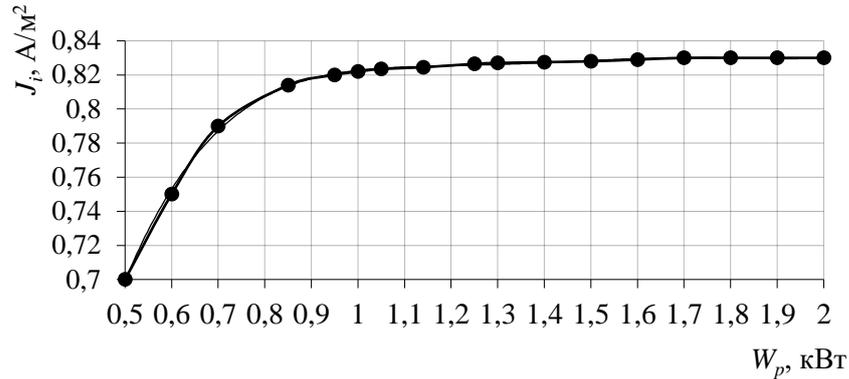


Рисунок 2.8 – Зависимость плотности ионного тока поступающего на материал от мощности разряда [29]

Путём аппроксимации экспериментальных данных (рис. 2.8), представленных в работе [29], получено полиномиальное уравнение 2.8 зависимости энергии ионов W_i от мощности разряда W_p :

$$W_i = 203,8W_p^6 - 1689,5W_p^5 + 5637,7W_p^4 - 9603,7W_p^3 + 8668,9W_p^2 - 3801,5W_p + 651,61. \quad (2.8)$$

Величина достоверности аппроксимации $R^2 = 0,9989$.

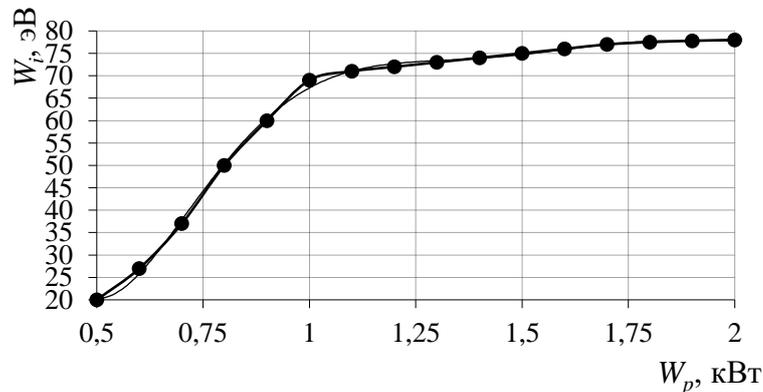


Рисунок 2.9 – Зависимость энергии ионов, поступающих на материал от мощности разряда [126]

Из работы [126] также известно, что мощность разряда – это функция от мощности потребляемой энергии (рис. 2.9) $W_p = f(W_{\text{потр}})$. Поэтому, аппроксимируя данные работы [29], получим уравнение зависимости мощности разряда W_p от потребляемой мощности $W_{\text{потр}}$ и представим его в

виде полиномиального уравнения третьей степени:

$$W_p = -0,0006W_{\text{потр}}^3 + 0,016 W_{\text{потр}}^2 + 0,0356 W_{\text{потр}} + 0,1489, \quad (2.9)$$

Величина достоверности аппроксимации $R^2 = 1$.

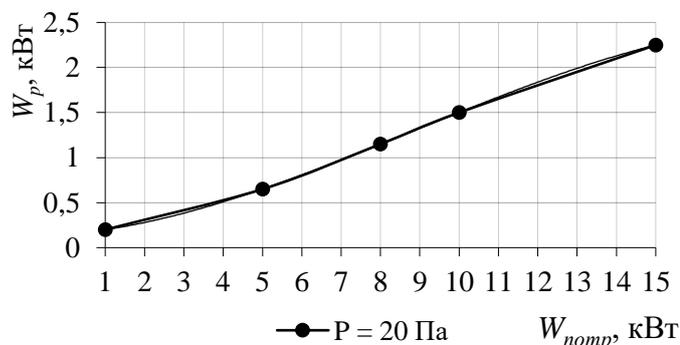


Рисунок 2.10 – Зависимость мощности разряда от потребляемой мощности [29]

При обработке материалов в ВЧ плазме пониженного давления параметрами разряда, определяющими эффект модификации, являются мощность разряда, плотность ионного тока и энергия ионов [29]. Принцип ВЧ-плазменной модификации пористого материала заключается в ионной обработке внешней поверхности.

Известно, что в процессе высокочастотной низкотемпературной плазменной обработки энергия ионов зависит от мощности разряда $W_i = f(W_p)$ [29].

Исходя из этого, количество бомбардируемых поверхность древесины частиц (Н) при высокочастотной низкотемпературной плазменной обработке вычислим по формуле 2.10:

$$H = J_i \cdot 6,24 \cdot 10^{18} \cdot S_{\text{мат}}, \quad (2.10)$$

где J_i – плотность ионного тока, поступающего на материал, А/м^2 ; $S_{\text{мат}}$ – площадь бомбардируемой поверхности материала, м^2 .

Также известно, что плотность ионного тока при воздействии высокочастотной низкотемпературной плазмы пониженного давления составляет от 0,3 до 1,5 А/м^2 [2], что соответствует плотности бомбардировки от 2 до 10 ион/ нм^2 в секунду.

Отсюда дифференциальное уравнение изменения количества С-С связей в материале определим по формуле 2.11:

$$\frac{d\gamma}{d\tau} = -\frac{W_i \cdot H}{W_{CB}} \cdot h, \quad (2.11)$$

Начальным условием для решения дифференциального уравнения (2.11) является количество С-С связей в материале:

$$\gamma(\tau=0) = \gamma_{\text{нач}}, \quad (2.12)$$

где W_{CB} – энергия связей С-С, эВ; W_i – энергия ионов, эВ; h – вероятность попадания ионов С-С связи в молекулу целлюлозы, которая определяется выражением 2.13:

$$h = \frac{\gamma}{H} \cdot \eta \cdot \eta, \quad (2.13)$$

где η – эмпирический коэффициент, учитывающий возможное поверхностное загрязнение, пусковой момент, время релаксации и т.д.; η – доля содержания С-С связей в материале в процессе высокочастотной низкотемпературной плазменной обработки, определяемая по рисунку 2.11.

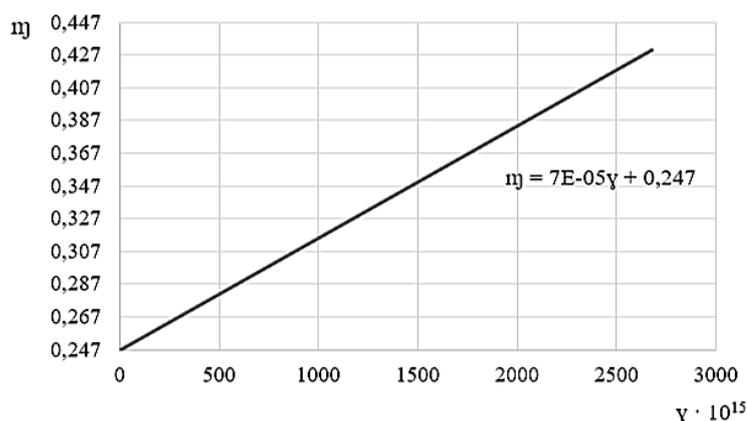


Рисунок 2.11 – Доля С-С связей в зависимости от общего количества С-С связей на площади поверхности S_{mat}

Количество оставшихся С-С связей рассчитаем по формуле 2.14:

$$\gamma^k = \gamma^{k-1} - \Delta\gamma, \quad (2.14)$$

где k – момент времени.

Пример расчёта математической модели представлен в Приложении А.

ГЛАВА III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ МОДИФИКАЦИИ ДРЕВЕСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

3.1 Экспериментальная установка для термического модифицирования древесного наполнителя методом конвективного продувания через слой

Модификация древесины позволяет изменять как структуру материала, так и его химический состав, добиваться нужных свойств в зависимости от требуемого результата. Так, в работе для снижения гигроскопичности и давления набухания был исследован способ термического модифицирования древесного материала методом конвективного продувания через слой.

Полученные данные по термической модификации сравнивались в последующем с результатами исследований по высокочастотной низкотемпературной плазменной обработке древесных частиц.

Для качественного исследования древесного наполнителя была разработана экспериментальная установка по термическому модифицированию методом конвективного продувания через слой, схема и внешний вид которой представлены на рисунке 3.1.

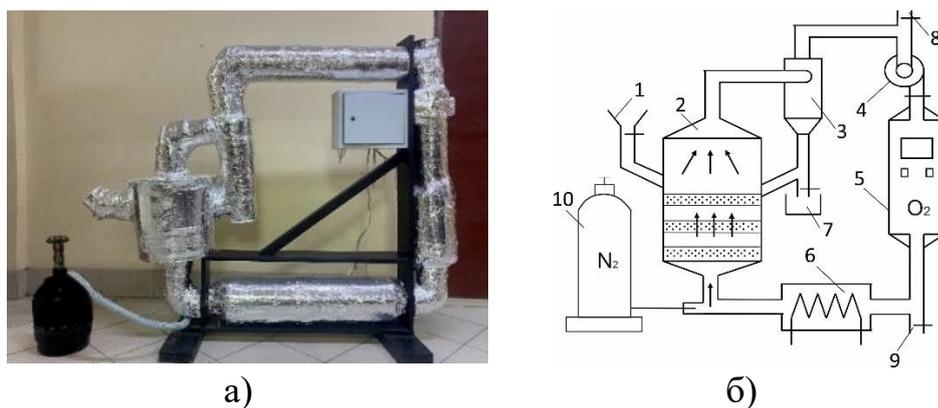


Рисунок 3.1 – Экспериментальная установка термического модифицирования методом конвективного продувания через слой: а) внешний вид; б) схема: где 1 – горловина; 2 – бункер; 3 – циклон; 4 – вентилятор; 5 –анализатор содержания кислорода; 6 – нагревательный узел; 7 – накопитель; 8, 9 – заслонка; 10 – газовый баллон (азот)

Установка представляет собой циклический процесс нагрева газа. Тепловая обработка происходит за счёт нагревательного узла 6. Подвод тепловой энергии к обрабатываемому пиломатериалу, находящемуся в бункере 2, осуществляется конвективным способом с помощью газового баллона 10.

Принцип работы установки следующий: исследуемый материал взвешивают и помещают в камеру бункерного типа 2 через загрузочную воронку 1. Включением электрического щитка начинается движение воздуха внутри установки, подаётся азот; подача газа прекращается, когда газоанализатор показывает содержание кислорода менее 10 %, при этом скорость такова, чтобы не происходило уноса мелких частиц материала. Скорость подачи газа регулируется скоростью вращения вентилятора 4. После чего при помощи нагревательного инструмента задаётся необходимая температура обработки – 180, 210 или 240 °С. Циклон 3 служит для того, чтобы в случае уноса мелких частиц древесины они оставались в сборнике. Нагретый воздух циркулирует, и таким образом происходит термическая модификация.

При проведении опытов по термомодифицированию древесные частицы подвергаются нагреву до заданной температуры в течение заданного планом эксперимента интервала времени. По окончании обработки нагревательный узел отключается, подача газа прекращается, открывают дверцу бункера и исследуют образец.

3.2 Экспериментальная установка высокочастотной плазменной модификации древесного наполнителя

Для достижения поставленной цели, а именно получения композиционного материала с повышенными эксплуатационными характеристиками, термически модифицированные образцы были подвергнуты второй ступени обработки – плазменной модификации.

Высокочастотная плазменная обработка древесины позволяет достичь увеличения смачиваемости, вследствие чего улучшаются адгезионные

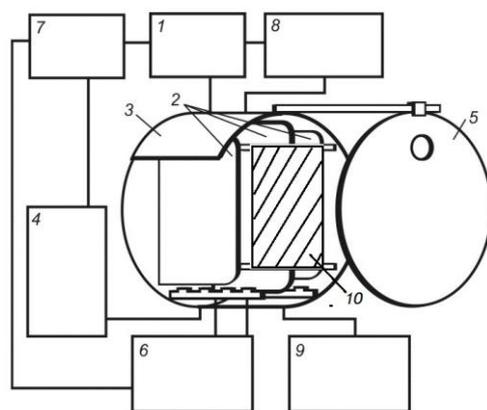
свойства древесных частиц с минеральным вяжущим в процессе производства композиционных материалов.

Для плазменной модификации древесных образцов использовалась опытно-промышленная высокочастотная плазменная установка емкостного разряда, схема и внешний вид которой представлен на рисунке 3.2 а, б.

Для генерации ВЧЕ-разряда пониженного давления использован ВЧ-генератор марки ВЧГ6-80, с частотой 13,56 МГц. Двери шкафа генератора предназначены для обслуживания аппаратуры, которая размещена внутри генераторного блока. Двери генераторного блока снабжены электромеханической блокировкой, которая обеспечивает безопасность обслуживания. Кнопки управления, измерительные приборы, потенциометр регулирования анодного напряжения, сельсины, сигнальные лампы, блок стабилизации а также тумблеры управления приводами размещены на дверях.



а)



б)

Рисунок 3.2 – Опытно-промышленная ВЧ-плазменная установка: а) внешний вид установки; б) схема установки: 1 – ВЧ-генератор; 2 – электроды (ВЧ-электрод – 1 шт.; заземленный электрод – 2 шт.); 3 – вакуумная камера; 4 – система откачки воздуха с вакуумными насосами, арматурой для создания и поддержания рабочего давления в вакуумной камере; 5 – крышка вакуумной камеры; 6 – система подачи рабочих газов; 7 – система управления, обеспечивающая работу установки в автоматическом и ручном режимах; 8 – системы охлаждения, включающая станцию охлаждения; 9 – диагностический комплекс; 10 – обрабатываемый материал

Загрузка древесных образцов осуществлялась в вакуумную камеру марки УВМ-16М.

Для изготовления пластин высокочастотных электродов была использована медь. Плазмотрон включает в себя три медных электрода. Для загрузки модифицируемых материалов и обслуживания вакуумной камеры имеется торцевая откатная крышка.

Приспособление для закрепления обрабатываемых листов изготавливалось индивидуально и закреплялось между электродами, что дало возможность равномерной обработки высокочастотным емкостным разрядом пониженного давления по всей длине образцов.

Для согласования нагрузки был изготовлен специальный блок, который обеспечивал стабильный режим обработки материалов во всех участках камеры.

Подача плазмообразующего газа и автоматическое регулирование давления в рабочей камере в диапазоне 1,33 – 133 Па совершалось по двум каналам на основе регулятора РРГ-10. Разряжение в камере создавалось при помощи вакуумных насосов: ДВМ-1500 и АВЗ-180.

Система откачки состоит из вакуумных насосов, вакуумной арматуры на базе клапанов типа КВП-100, КВП-63, КВП-25, сильфонных узлов Ду-100, Ду-63 и трубопроводов.

Установка может работать в автоматическом или ручном режиме благодаря системе управления на базе контроллера. Система измерения вакуума состоит из преобразователей ПМТ 6-3, ПММ-32, СМР-274.

Станция водяного охлаждения предназначена для охлаждения частей установки.

Для модификации древесных образцов в опытно-промышленной ВЧЕ-плазменной установке, образцы помещали в зазоре между параллельными, вертикально расположенными электродами вдоль потока плазмообразующего газа. Выбор плазмообразующих газов проведен на основе результатов ранее проведенных исследований. Производили предварительную откачку воздуха

из вакуумной камеры, затем подавали рабочий газ. Регулировкой вентиля, соединяющего вакуумную камеру с вакуумным агрегатом, устанавливали заданное давление. При подаче на электроды высокочастотного напряжения в разрядной камере за счет ионизации плазмообразующего газа до состояния плазмы образовывался плазменный поток. Режим плазменной обработки регулировался изменением расхода газа (G), мощности ВЧЕ-разряда (W_p), давления в разрядной камере (P), продолжительности обработки (τ). Режим плазменной обработки регулировали путем изменения вышеперечисленных параметров в следующих пределах: расход газа (G) 10 – 50 г/с, мощность разряда (W_p) 2 кВт, давление в рабочей камере (P) 19,3 – 20,1 Па, продолжительность обработки (τ) 10 и 20 мин, температура обработки 25 – 32 °С. В качестве плазмообразующего газа использовался воздух.

3.3 Выбор объектов исследования

Для экспериментального исследования изменений физико-химических свойств древесины в зависимости от метода и мощности модифицирующего воздействия в качестве объектов исследования выбраны различные сортаменты данного материала:

- 1) древесные бруски (изготавливались из древесных пород сосны, берёзы, дуба путем распиловки (30x70x7 мм) и обработки на фуговальном станке);
- 2) шпон (берёзовый лущёный, толщиной 2 мм, приобретённый на ООО «ТДК» (г. Зеленодольск)).

Для исследования были подготовлены композиции, состоящие из трёх слоёв шпона, проклеенные между собой клеем на основе карбамидоформальдегидной смолы.

Клеи изготавливались согласно ГОСТ 14231-88. Рассчитывалась масса КМФ смолы и хлористого аммония, необходимая для склеивания шпона. По расчётам было получено, что для создания клеёной композиции, размером 12,5x12,5 см из берёзового шпона необходимо 150 г КМФ смолы и 1,5 г хлористого аммония.

3) древесные опилки (использованы отходы после переработки березы на деревообрабатывающих строгальных станках столярного цеха ООО НПП «ТермоДревПром» с максимальными размерами до 20 мм).

Термическая обработка опилок осуществлялась на установке, описанной в п. 3.1 при температурах 180, 210 и 240 °С в течение 5 часов. В качестве контрольных образцов также использовался необработанный древесный наполнитель, сушка которого осуществлялась в вакуумно-сушильном шкафу Memmert VO400 при температуре 130 °С до постоянной массы.

Фотографии используемого материала представлены на рисунке 3.3.

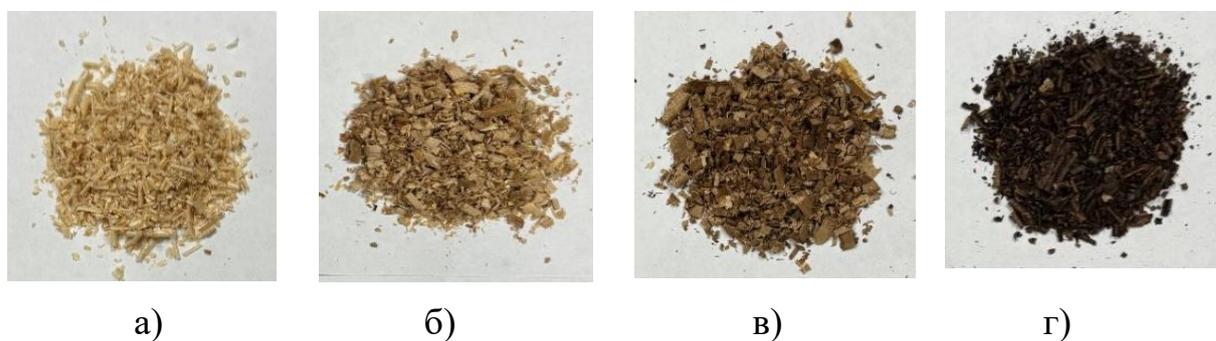
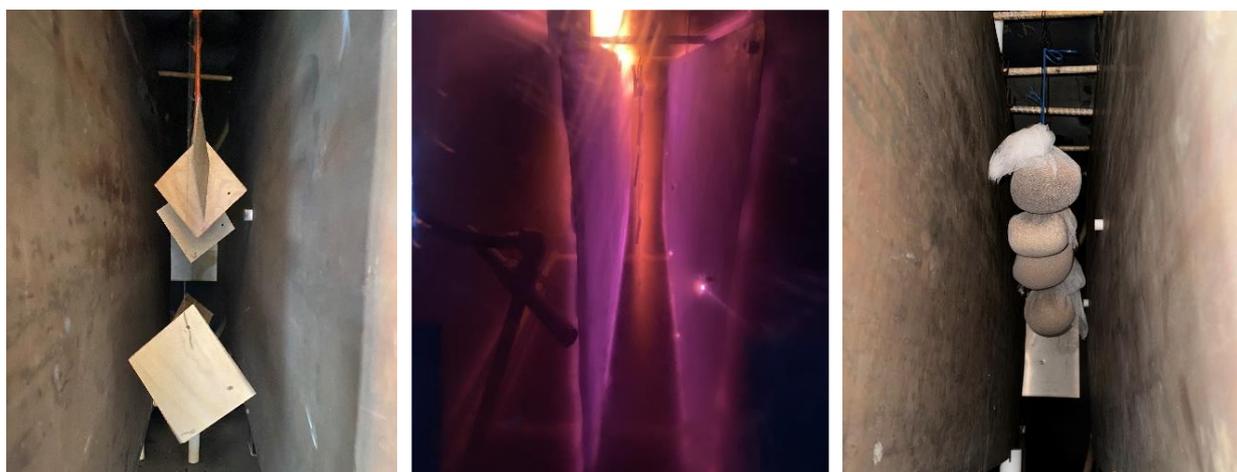


Рисунок 3.3 – Древесный наполнитель (берёза): а – контрольный образец, б – термическая модификация при 180 °С, в – термическая модификация при 210 °С, г – термическая модификация при 240 °С

Последующая ВЧ низкотемпературная плазменная обработка термически модифицированных и контрольных образцов шпона и опилок (рис. 3.4) осуществлялась в установке, описанной в п. 3.2 при следующих параметрах: расход газа (G) 10 – 50 г/с, мощность разряда (Wp) 2 кВт, давление в рабочей камере (P) 19,3 – 20,1 Па, продолжительность обработки (τ) до 20 мин, температура обработки 25 – 32 °С. Для модификации древесных образцов в опытно-промышленной ВЧЕ-плазменной установке, образцы помещали в зазоре между параллельными, вертикально расположенными электродами вдоль потока плазмообразующего газа. Выбор плазмообразующих газов проведен на основе результатов ранее проведенных исследований.

В качестве плазмообразующего газа использовался воздух.



а)

б)

в)

Рисунок 3.4 – Высокочастотная плазменная обработка древесных образцов: а – березовый шпон, б – процесс ВЧ плазменной обработки шпона, в – березовая стружка

Для получения образцов ДПК после двух стадий обработки древесные опилки подвергались доизмельчению в роторно-ситовом дисмембраторе марки ДРС-2,0 до фракции муки (рис. 3.5).



Рисунок 3.5 – Роторно-ситовой дисмембратор марки ДРС-2,0

Принцип работы дисмембратора заключается в вращении ротора с лопастями на высокой скорости, что создает силовое воздействие на опилки. В процессе вращения ротора опилки многократно измельчаются до нужного размера, который контролируется в реальном времени.

3.4 Проверка адекватности математической модели обработки древесного наполнителя высокочастотной низкотемпературной плазмой

Предметом рассмотрения настоящей главы является реализация результатов экспериментальных и теоретических исследований для решения практической задачи по поиску рациональных методов модифицирования древесины как наполнителя в различных композиционных материалах. Результаты должны позволить осуществить оптимизационный выбор технологических режимов обработки древесных частиц в зависимости от предъявляемых требований к конкретным композиционным материалам, устанавливаемых в зависимости от условий их эксплуатации. Рациональным режимом модифицирования в зависимости от целей можно считать режим, использование которого обеспечивает минимальную продолжительность и экономичность процесса при достижении соответствующего изменения в физических или химических свойствах древесного наполнителя. В связи с этим необходимо рассмотреть изменения, происходящие в свойствах и в структуре древесины при ВЧ плазменной и термической обработке в зависимости от используемых режимных параметров.

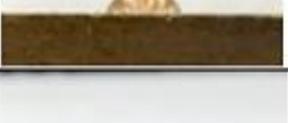
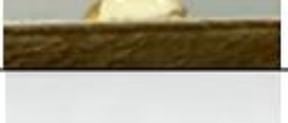
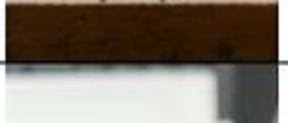
3.4.1 Исследование физических свойств образцов древесины, подвергнутых предварительной термической модификации и последующей высокочастотной низкотемпературной плазменной обработке

Определение краевого угла смачивания. Модифицированная древесина была исследована на смачиваемость. Для этого с помощью микроскопа, снабженного оптическим угломером, замерялся краевой угол смачивания. Смачивание поверхности характеризует ряд технологических свойств гетерогенных систем: в литевых системах смачивание определяет их важнейшее технологическое свойство – вязкость, а в композиционных составах типа «древесина – минеральное вяжущее» оно во многом

предопределяет адгезионное взаимодействие между древесиной и связующим.

Существует множество методов определения краевых углов смачивания [110]. В данной работе для экспериментального определения краевых углов смачивания растворов минеральных вяжущих на поверхностях модифицированной древесины был выбран метод «лежачей» капли (табл. 3.1), как наиболее простой и удобный.

Таблица 3.1 – Определение краевого угла контакта обработанных и необработанных образцов древесины

Порода древесины Т	Береза	Сосна	Дуб
Контроль			
ВЧ			
ТМ 180°С			
ТМ 180 °С+ВЧ			
210°С			
ТМ 210°С +ВЧ			
240°С			
ТМ 240°С+ВЧ			

На рисунках 3.6 – 3.9 представлены графические зависимости краевого угла смачивания от времени высокочастотной низкотемпературной плазменной обработки.

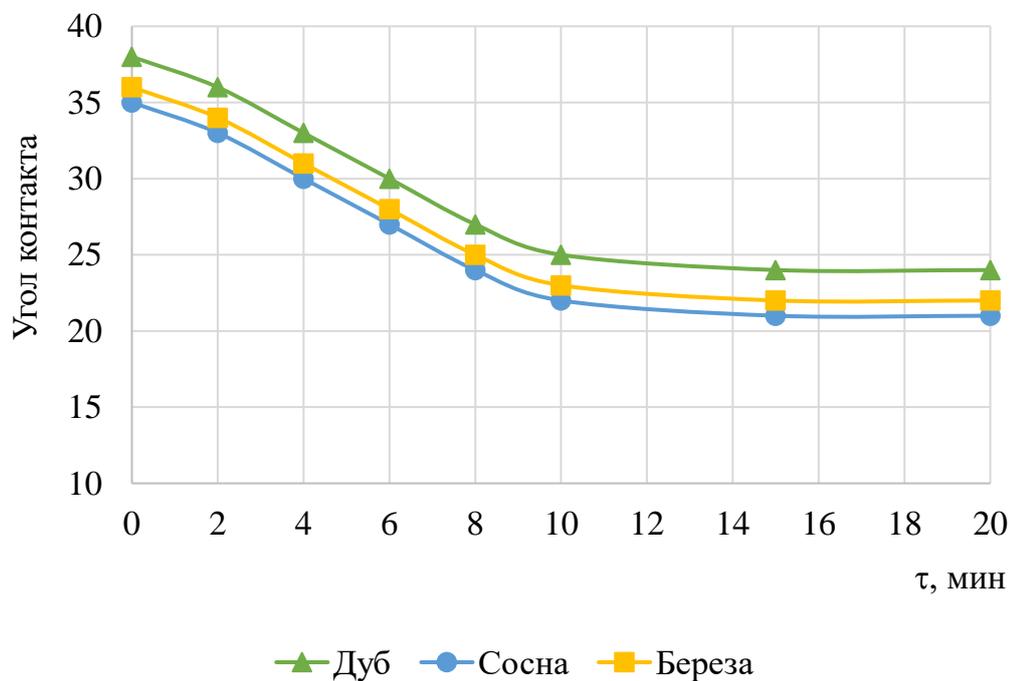


Рисунок 3.6 – Влияние времени плазменной обработки на угол контакта поверхности контрольной древесины

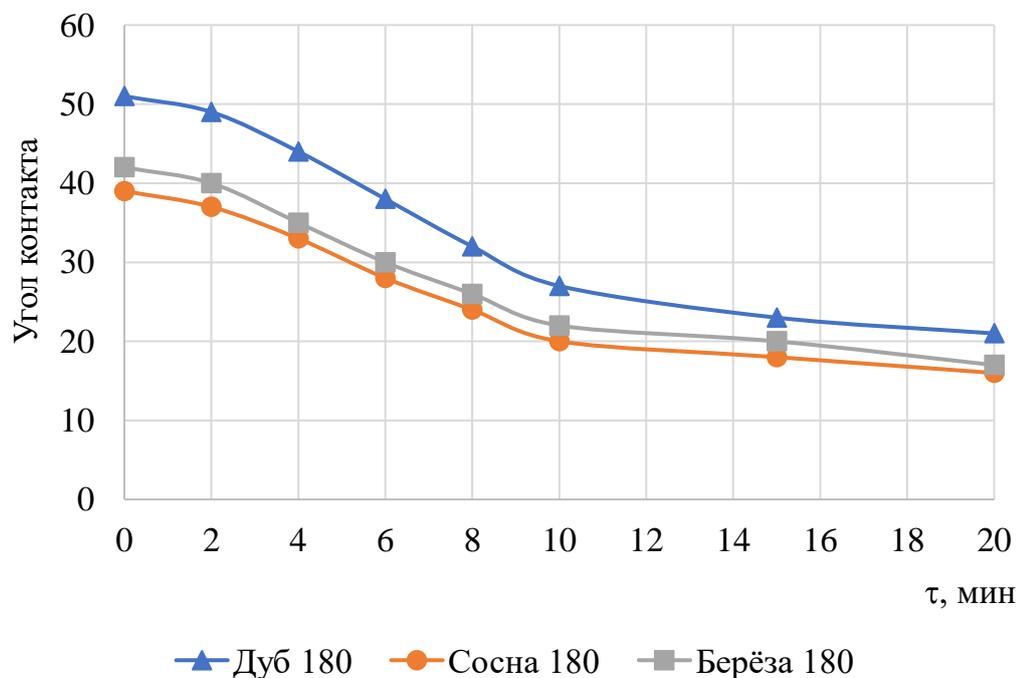


Рисунок 3.7 – Влияние времени плазменной обработки на угол контакта поверхности древесины, прошедшей термическую модификацию 180 °C

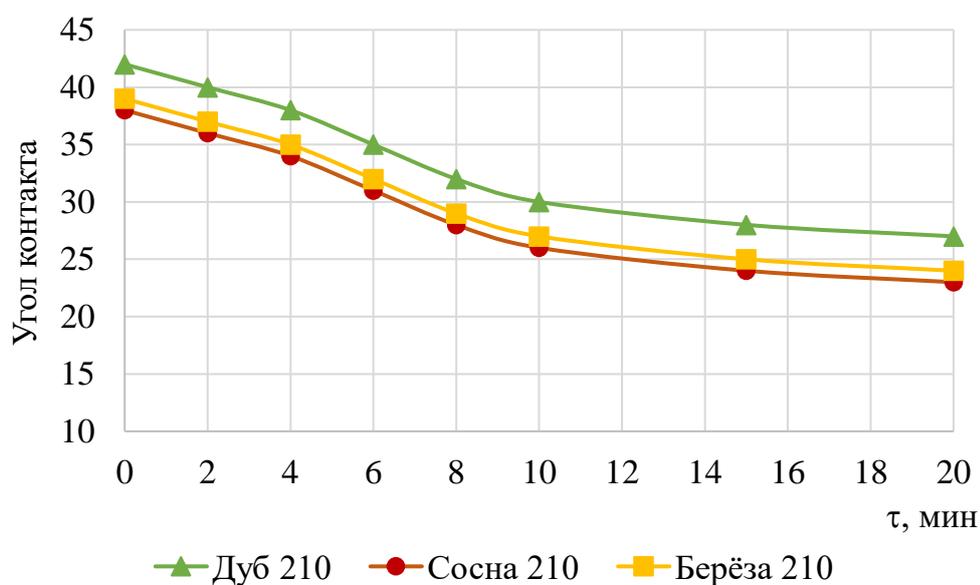


Рисунок 3.8 – Влияние времени плазменной обработки на угол контакта поверхности древесины, прошедшей термическую модификацию 210 °C

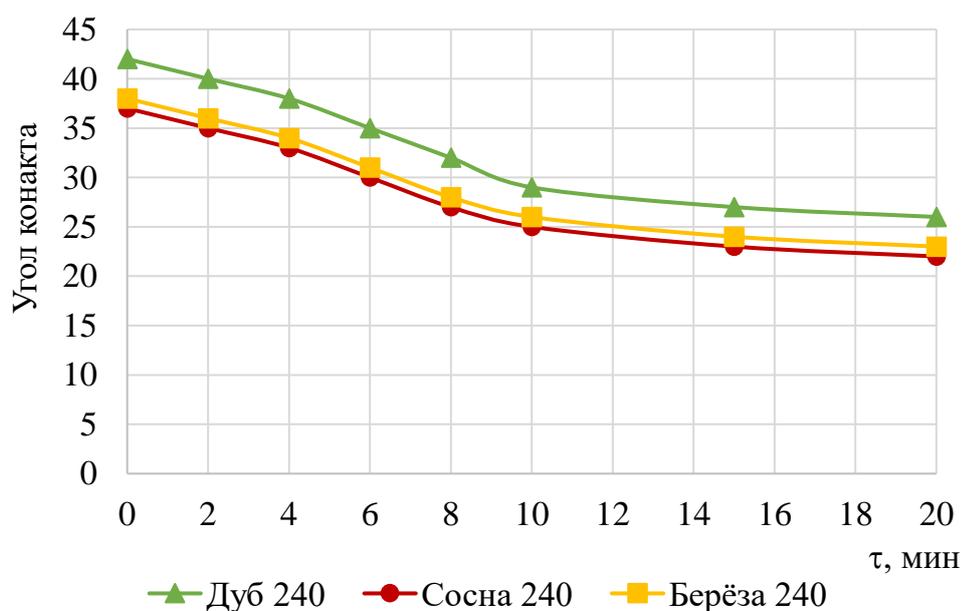


Рисунок 3.9 – Влияние времени плазменной обработки на угол контакта поверхности древесины, прошедшей термическую модификацию 240 °C

Из представленных графиков видно, что для всех типов древесины и параметров термической модификации наблюдается резкое снижение угла контакта в первые 10 минут.

Термическая модификация древесного шпона создавала гидрофобные поверхности, в то время как плазменная обработка вызывала гидрофилизацию

поверхностей, не вызывая изменений в морфологии. Однако предварительная термическая модификация и последующая высокочастотная низкотемпературная плазменная обработка привели к образованию более гидрофильных поверхностей, чем при только плазменной обработке. Это объясняется повышенными полярными свойствами поверхности древесины. Предполагается, что улучшение полярных свойств свободной энергии поверхности при плазменной обработке, в основном, основано на образовании карбоксильных групп в лигниновой сети. Это соответствует высокой эффективности плазменной обработки термически модифицированной древесины, богатой лигнином.

3.4.2 Математическое моделирование процесса обработки древесины высокочастотной низкотемпературной плазмой

Построенная ранее математическая модель расчёта оптимальных параметров времени обработки древесного материала высокочастотной низкотемпературной плазмой представлена на рисунках 3.10-3.13.

Для расчёта математической модели использовали такие значения, как мощность разряда (W_p), равная 2 кВт; энергия ионов (W_i), равная 75 эВ; количество молекул целлюлозы на площади поверхности 1 нм (ν), равное $4,46 \cdot 10^{14}$; энергия С-С связей (W_{C-C}), равная 286 эВ; общее количество С-С связей (γ), равное $2676 \cdot 10^{15}$; плотность ионного тока (J_i), равная $0,83 \text{ А/м}^2$; количество бомбардируемых поверхность древесины частиц (Н), равное $5,1168 \cdot 10^{18}$; вероятность попадания ионов плазмы в молекулу С-С связи ($h\nu$) равную $223,3 \cdot 10^{-3}$; количество разорвавшихся С-С связей ($d\gamma$), равное $299,3 \cdot 10^{15}$.

Из графиков, представленных на рисунках 3.10-3.13 видно, что количество оставшихся С-С связей стремительно падает первые 10 минут для всех температур обработки и пород древесины, затем падение незначительно. Это говорит о том, что десяти минут высокочастотной плазменной обработки

достаточно для модификации поверхности и образования функциональных групп, что полностью соответствует полученным экспериментальным данным.

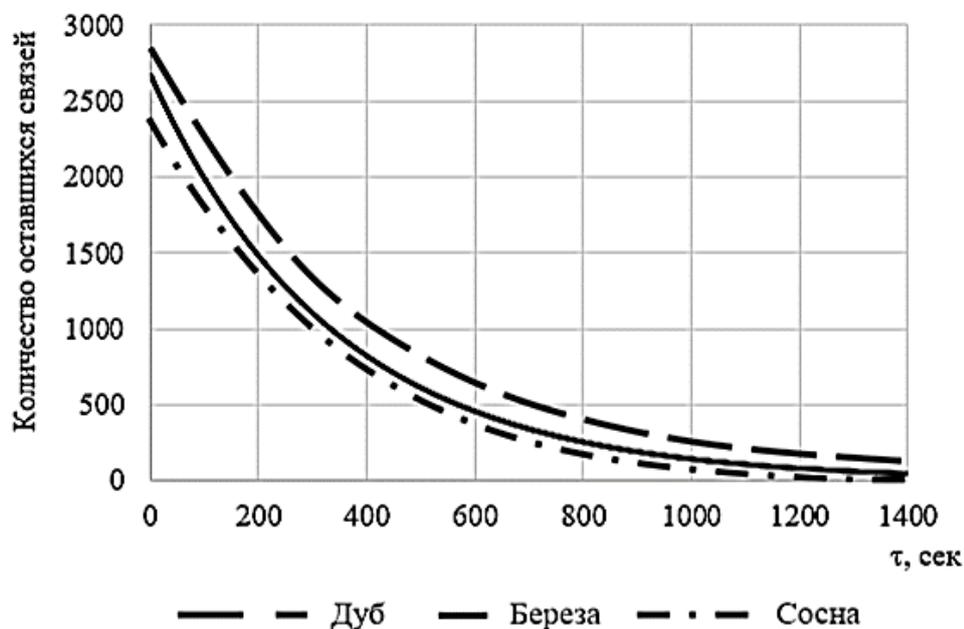


Рисунок 3.10 – Зависимость количества оставшихся C-C связей в зависимости от времени плазменной модификации контрольных образцов

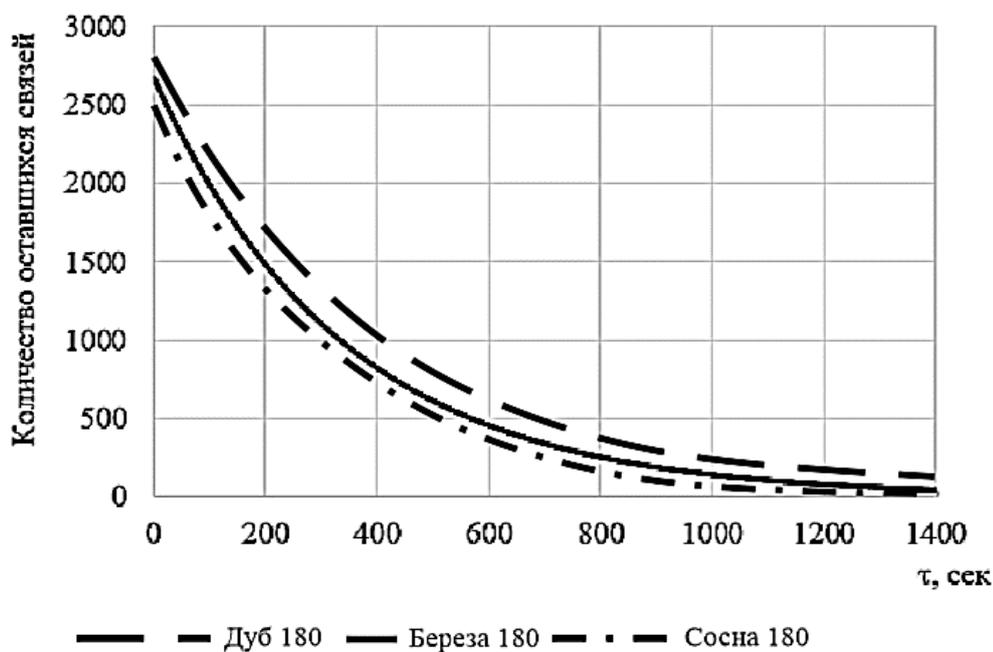


Рисунок 3.11 – Зависимость количества оставшихся C-C связей в зависимости от времени плазменной модификации образцов, прошедших термическую обработку 180 °C

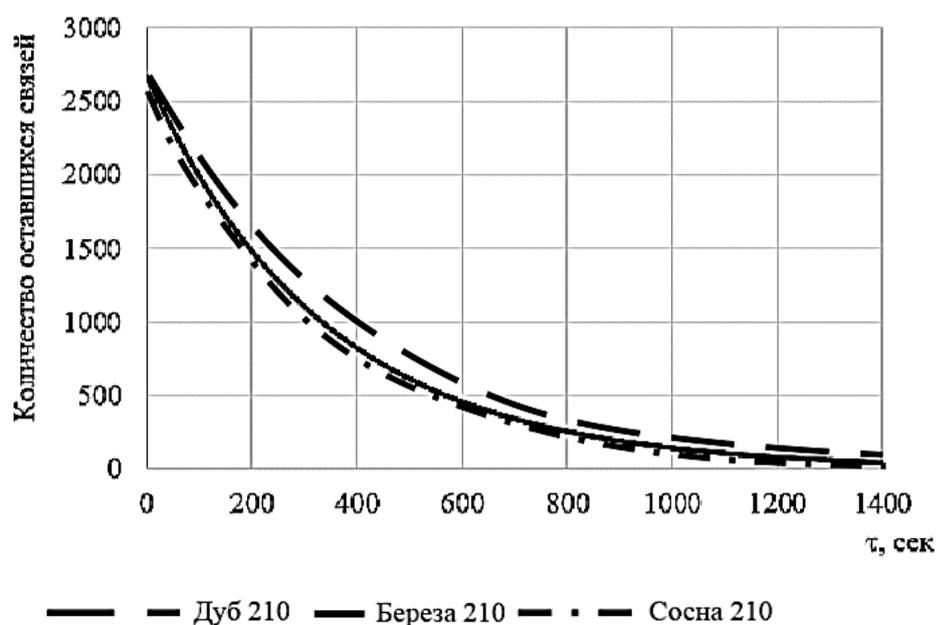


Рисунок 3.12 – Зависимость количества оставшихся С-С связей в зависимости от времени плазменной модификации образцов, прошедших термическую обработку 210 °С

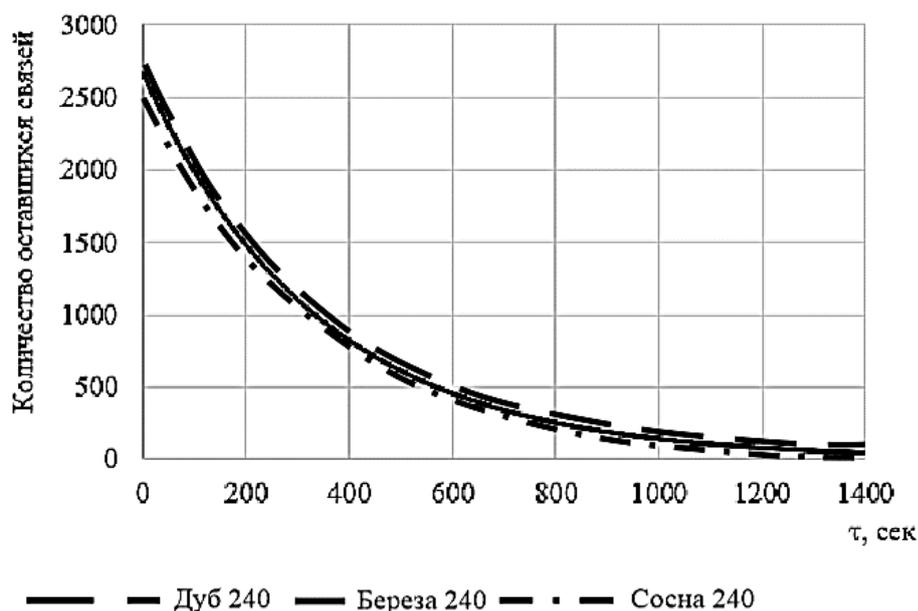


Рисунок 3.13 – Зависимость количества оставшихся С-С связей в зависимости от времени плазменной модификации образцов, прошедших термическую обработку 240 °С

Сравнивая полученные результаты по определению краевого угла смачивания с результатами расчёта математической модели, можно отметить, что характер кривых идентичен. При этом математическая модель расчёта

продолжительности обработки древесного материала ВЧ низкотемпературной плазмой подтвердила целесообразную продолжительность обработки в 10 минут. Для оценки адекватности математической модели произвели сравнение линии тренда, описывающей экспериментальные данные изменения краевого угла смачивания от времени обработки с расчётными кривыми, характеризующими количество С-С связей в поверхностном нанослое материала. Расчёты показали, что математическая модель практически повторяет тренд экспериментальных данных с небольшим расхождением в пределах 7 %, что говорит об адекватности предложенной математической модели, поэтому она может быть использована для предварительных расчётов исследуемого процесса.

3.5 Спектроскопический анализ древесины, прошедшей предварительную термическую модификацию и последующую высокочастотную низкотемпературную обработку

Для определения химического состава и изменений, произошедших в древесине после термической и плазменной обработки, проводили ИК спектроскопию с преобразованием Фурье на спектрометре Frontier с применением приставки нарушенного внутреннего отражения (рис. 3.14).



Рисунок 3.14 – Спектрометр Frontier (Perkin Elmer)

ИК-спектроскопия была применена для изучения химического состава обработанных образцов березы (контрольный, плазменная обработка, термическая модификация 210 °С и термическая модификация 210 °С + плазменная обработка), а также для идентификации и функциональных групп древесной муки.

Полученные спектры и показатели волновых чисел приведены на рисунках 3.15 – 3.18. Волновые числа на графиках используются для идентификации различных функциональных групп в молекулярной структуре образца на основании характерных зон поглощения.

На рисунке 3.15 представлен инфракрасный (ИК) спектр пропускания, записанный в виде графика. Ось абсцисс обозначает волновые числа в см^{-1} , которые представляют собой обратное к длине волны инфракрасного излучения, то есть частоту вибраций молекулярных связей. Ось ординат показывает процентное пропускание (обозначено как %Т), которое отражает, какая доля излучения проходит через образец.

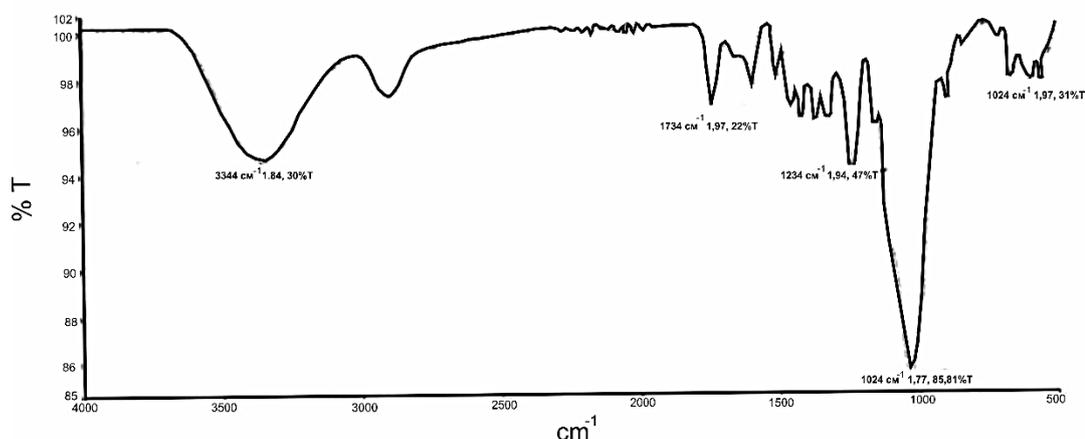


Рисунок 3.15 – ИК-спектры пропускания контрольного образца древесной муки

На графике (рис. 3.15) видны различные пики поглощения, которые характерны для определённых химических групп в анализируемом образце. Некоторые из этих пиков имеют отметки с указанием волнового числа и интенсивности поглощения: пик около 3344 см^{-1} – соответствует растягивающим вибрациям O–H связей, что характерно для гидроксильных групп в материалах, содержащих влагу или спирты. Пик в районе 1734 см^{-1} – может указывать на растягивающие вибрации C=O связей, например в карбонильных группах кислот, альдегидов, кетонов или эстеров. Явно выраженный пик в районе 1024 см^{-1} связан с растяжением C–O или C–O–H

связей, характерных для углеводов, таких как целлюлоза.

На рисунке 3.16 представлено графическое значение ИК спектров для образцов, прошедших термическую модификацию 210 °С.

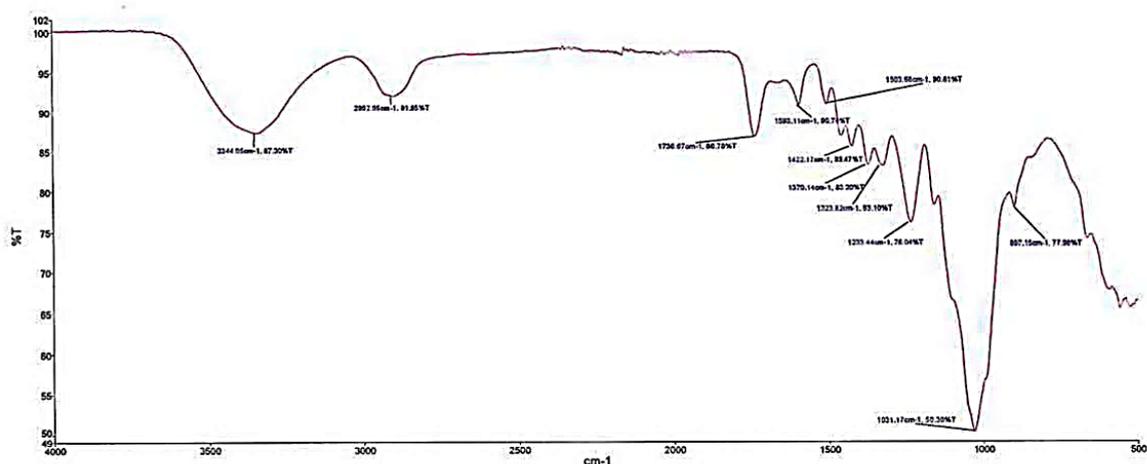


Рисунок 3.16 – ИК-спектры пропускания образца древесной муки, прошедшего термическую обработку при 210 °С

Из графика, представленного на рисунке 3.16, можно сделать вывод, что пик около 3344 cm^{-1} связан с O–H растяжением, что соответствует водосодержащим группам. Область около 2927 и 2857 cm^{-1} связана с C–H растяжением, что типично для метильных и метиленовых групп. Пик в районе 1736 cm^{-1} указывает на растяжение C=O в ацетильных группах или карбоксильных кислотах. Значения вблизи 1600 – 1500 cm^{-1} могут быть признаком ароматических колец, характерных для лигнина. Значения пиков около 1452 и 1423 cm^{-1} могут соответствовать деформационным колебаниям C–H. В диапазоне 1370 – 1235 cm^{-1} могут быть полосы, связанные с различными деформационными и растягивающими колебаниями в молекулярной структуре древесины. Область ниже 1235 cm^{-1} может содержать информацию о вибрациях между кислородосодержащими группами и углеводородными компонентами.

Изменения в этих полосах могут отражать изменения в химическом составе и структуре древесины в результате термической обработки.

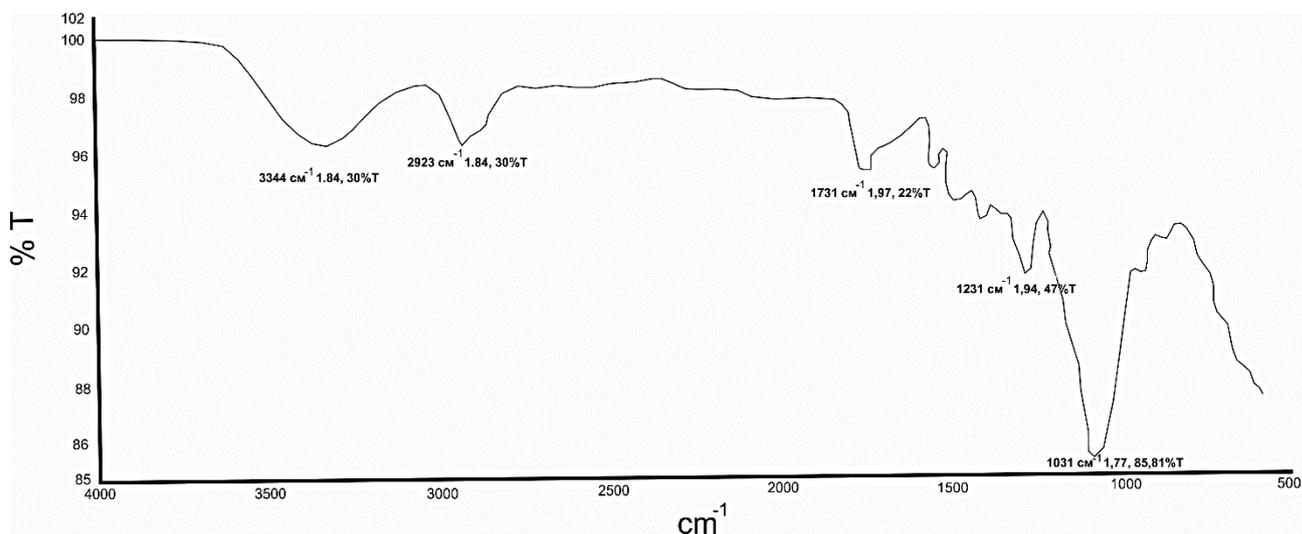


Рисунок 3.17 – ИК-спектры пропускания образца древесной муки, прошедшего плазменную обработку

На рисунке 3.17 также видны несколько характерных пиков. Пик около 3344 см^{-1} , как и на рисунках 3.15, 3.16 указывает на наличие O–H связей, пик в районе 2923 см^{-1} указывает на растягивающие вибрации C–H связей. Пик приблизительно 1731 см^{-1} указывает на растягивающие вибрации связей C=O, что характерно для карбонильных групп. Пики около 1600 и 1507 см^{-1} соответствуют вибрациям ароматических кольцевых структур или двойных связей C=C. Пики около 1231 и 1030 см^{-1} указывают на растягивающие вибрации C–O связей.

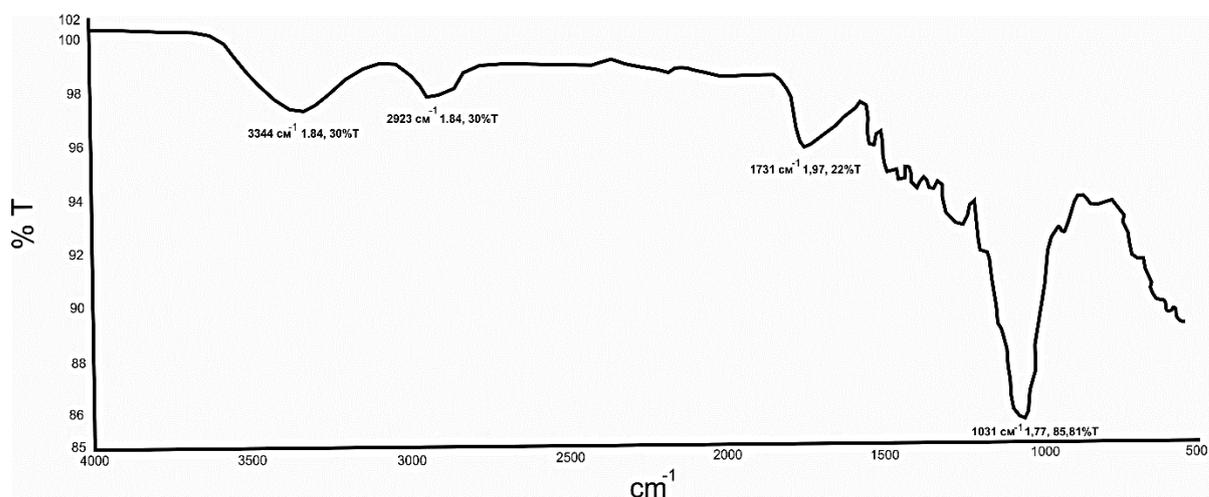


Рисунок 3.18 – ИК-спектры пропускания образца древесной муки, прошедшего термическую обработку при $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ и последующую плазменную обработку

На рисунке 3.19 представлен ИК-спектр пропускания древесного наполнителя, прошедшего термическую предобработку и последующую плазменную обработку, диапазон волновых чисел от 500 до 4000 cm^{-1} . Характерное отличие от рисунков 3.15, 3.16 заключается в том, что на рисунке 3.17 и 3.18, где присутствует плазменная обработка, ярко выражено наличие С-Н и С=О связей, это свидетельствует о том, что плазменная обработка сопровождается наличием кислородсодержащих групп.

Общий вид всех ИК-спектров представлен на рисунке 3.18.

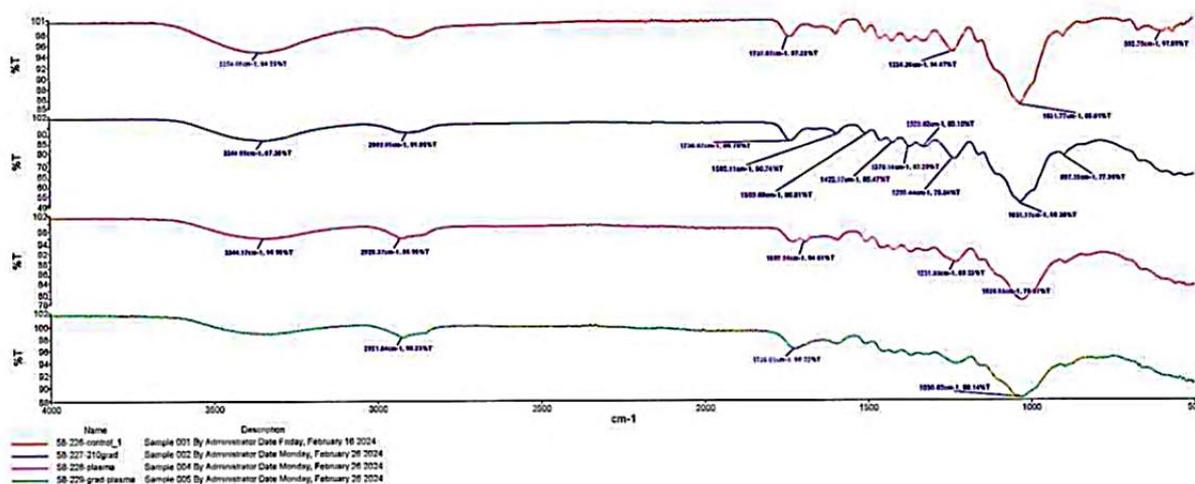


Рисунок 3.19 – ИК-спектр пропускания образцов: красный – контрольный образец, синий – образец, прошедший термическую модификацию 210 °С, розовый – образец, прошедший плазменную обработку, зелёный – термическую модификацию при 210 °С и последующую плазменную обработку

1. Контрольный образец (красный спектр): характеризуется стабильным уровнем пропускания на всем протяжении спектра, с небольшими пиками, типичными для необработанной древесины. Главные характеристические пики можно увидеть около 3344, 2924 и 1734 cm^{-1} , которые соответствуют наличию О-Н, С-Н и С=О связей соответственно.

2. Образец после термической обработки при 210°C (синий спектр) показывает изменение в интенсивности спектра по сравнению с контрольным образцом, особенно в области ряда пиков, что указывает на изменение в

химическом составе в результате термообработки. Такие изменения могут быть связаны с дегидратацией, декомпозицией гемицеллюлозы и другими изменениями структуры полимеров древесины.

3. Образец после плазменной обработки (розовый спектр) имеет некоторые измененные пики, по сравнению с контрольным спектром, которые могут указывать на введение новых функциональных групп или модификацию существующих. Плазменная обработка может вызвать окисление поверхности, изменяющее характеристики материала.

4. Образец после термической обработки при 210 °С с последующей плазменной обработкой (зеленый спектр) отличается от остальных спектров больше всего. Сочетание термической и плазменной обработки приводит к существенным изменениям в спектре, с низким уровнем пропускания в некоторых областях с большим числом пиков, что говорит о значительном изменении молекулярной структуры древесины. Такое изменение пиков связано с глубокой модификацией химического состава и физических свойств древесной муки.

Сравнивая спектры, можно увидеть, как различные типы обработки влияют на молекулярный уровень, изменяя как структуру, так и химический состав древесной муки. Эти изменения могут быть результатом разложения органических компонентов, потери влаги, изменений в степени кристалличности целлюлозы и модификации лигнина, а также образования новых функциональных групп или изменений на поверхностных слоях материала в результате плазменной активации.

В таблице 3.2 представлены данные по пропускным способностям образцов, прошедших обработку.

Исходя из данных в таблице 3.2, можно сделать следующий анализ изменений полос пропускания:

– контрольный образец: значения волновых чисел для полос пропускания свидетельствуют о характерном состоянии древесной муки без обработки. Пики в области $3354,06 \text{ см}^{-1}$ и $1234,26 \text{ см}^{-1}$ относятся к вибрациям O–H и C–O

связей соответственно, что характерно для целлюлозы и лигнина в древесной муке:

- термически обработанный образец: наблюдаются некоторые изменения в интенсивности и положении полос пропускания, что указывает на химические изменения в структуре полимеров после воздействия высокой температуры. Полосы в области 2902,05 и 1736,67 см^{-1} могут быть связаны со снижением содержания влаги и изменением в карбонильных группах;
- образец, обработанный плазмой: полосы поглощения демонстрируют смещение к более высоким волновым числам (например, 2925,37 см^{-1} и 1692,24 см^{-1}), что может свидетельствовать об окислении поверхности образца и модификации функциональных групп;
- образец, прошедший термическую и последующую плазменную обработку: смещение полос или их отсутствие в ИК-спектре указывает на наиболее значительные изменения в химической структуре древесной муки. Сдвиг пиков может быть связан с более глубокой деградацией лигнина и целлюлозы, потерей малых молекул или образованием новых химических связей в результате комбинированного термического и плазменного воздействия.

Таблица 3.2 – Значения пропускных способностей образцов, прошедших обработку

№ п/п	Контрольный образец	Термически модифицированный образец	Обработка плазмой	Термическая модификация с последующей плазменной обработкой
1	3354,06	3344,05	3344,17	сл.
2	сл.	2902,05	2925,37	2921,84
3	сл.	1736,67	1692,24	1726,01
4	сл.	1593,11 1503,68	сл.	сл.
5	сл.	1422,17	сл.	сл.
6	сл.	1370,14	1371,49	1317,73
7	1234,26	1233,44	1231,93	сл.
8	1031,77	1031,17	1028,53	1030,62
9	873,44	897,15	сл.	сл.
10	592,75	сл.	сл.	601,51

сл. – интенсивность полосы слабая/размытая

Во время термической обработки при высоких температурах происходят изменения в химической структуре целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина. Эти изменения могут включать удаление связанной воды, разрыв водородных связей между полимерными цепями и деполимеризацию гемицеллюлозы. Термическая модификация может также привести к частичному разложению лигнина и изменению его химического состава, уменьшая количество функциональных групп, способных вступать в водородные связи.

Плазменная обработка приводит к поверхностной модификации образцов древесной муки, включая введение новых функциональных групп на поверхность или изменение уже существующих групп за счет образования и разрыва химических связей под действием активных частиц плазмы (электронов, ионов, свободных радикалов).

Совместное воздействие термической и плазменной обработки увеличивает степень окисления поверхности древесной муки, что также отражается на состоянии ее поверхностных групп.

После плазменной обработки все образцы древесной муки продемонстрировали увеличение массового соотношения O/C, что указывает на включение кислородсодержащих групп. Плазменная обработка может привести к возбуждению кислорода в воздухе вокруг образца и, таким образом, образованию различных типов кислородсодержащих групп, что в свою очередь улучшает смачиваемость поверхности и способствует повышению адгезии между наполнителем и связующим веществом.

ГЛАВА IV. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОЗДАНЫХ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ, ПРОШЕДШЕГО ДВУХСТАДИЙНУЮ МОДИФИКАЦИЮ

В настоящей главе представлен подробный анализ результатов экспериментальных исследований, проведённых для изучения основных свойств композиционных материалов, созданных на основе ВЧ плазменной и термически модифицированной древесины и минеральных вяжущих.

Исходя из экспериментальных исследований массива древесины, оптимальной породой для дальнейшей работы была принята берёза, ввиду её отличных физических и механических свойств, таких как высокая плотность, прочность и устойчивость к деформации. Кроме того, берёза обладает равномерной текстурой и низкой склонностью к растрескиванию, что делает её особо подходящей для обработки и последующей модификации. Древесина берёзы также хорошо поддаётся как высокочастотной плазменной обработке, так и термическим методам, что позволяет эффективно улучшить её характеристики и повысить долговечность полученных композиционных материалов. Помимо этого, во многих экспериментах берёза является эталонной породой, на которой строятся основные модели процессов, протекающих в материалах.

В качестве композиционного материала были выбраны клееная фанера и древесно-полимерный композит в качестве связующего, где использованы карбамидоформальдегидная смола и полиэтилен. Целью экспериментальных исследований является изучение изменения прочностных характеристик полученных композиционных материалов вследствие изменения физико-химических и физико-механических свойств древесного наполнителя при воздействии высокочастотной низкотемпературной плазмы пониженного давления, а также высокотемпературной термической обработки. Кроме того, в данной главе была поставлена задача по разработке экспериментальных и

теоретических исследований разработать математического описания, которое бы позволило в последствии прогнозировать предел прочности композиционного материала на сжатие в зависимости от соотношения компонентов смеси, а также режимных параметров обработки и размеров древесного наполнителя.

4.1 Виды связующего вещества для изготовления древесных композитов

Связующее вещество или связующий агент играет важную роль при производстве композиционных материалов на основе древесины. Выбор связующего вещества зависит от конкретных требований к композиту, таких как прочность, устойчивость к влажности, стойкость к воздействию внешних факторов и эстетические характеристики. Важно также учитывать экологические аспекты при выборе связующего вещества, чтобы минимизировать вредное воздействие на окружающую среду и здоровье человека.

Для получения клеёных композитов на основе брусков и шпона использовался клей, полученный на основе карбамидоформальдегидной смолы, приобретённой на ПК «Kastamonu» (г. Елабуга).

Клеи изготавливались согласно ГОСТ 14231-88 [103], рассчитывалась масса КМФ смолы и хлористого аммония, необходимая для склеивания шпона. По расчётам было получено, что для создания клеёной композиции размером 12,5х12,5 см из берёзового шпона необходимо 150 г КМФ смолы и 1,5 г хлористого аммония.

При создании древесно-наполненного композиционного материала в качестве полимерного связующего использовался полиэтилен высокого давления (ПВД) марки 10803-020, ГОСТ 16337-77 [104].

4.2 Экспериментальные исследования свойств клеёного бруса

Определение влагопоглощения. Исследование на влагопоглощение проводилось согласно ГОСТ 16483.19-72 [83]. Испытуемые образцы

помещались в вакуумно-сушильную камеру и сушились в течение 72 часов при температуре 103 °С. Для исследования на влагопоглощение образцы помещались в эксикатор с дистиллированной водой. Первое взвешивание производилось через сутки с момента помещения образцов в эксикатор, последующие – через 2, 3, 6, 9, 13, 20 и 30 суток (рис. 4.1).

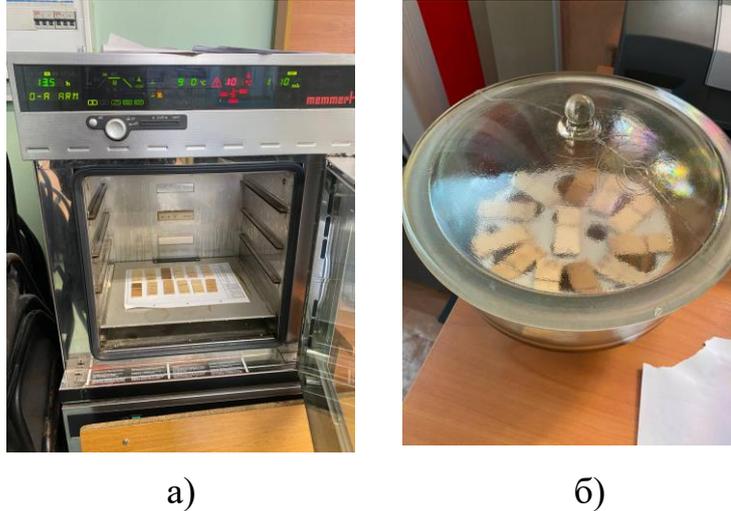


Рисунок 4.1 – Определение влагопоглощения: а – сушка образцов в вакуумно-сушильной камере; б – процесс исследования на влагопоглощение

На рисунке 4.2 представлен график влияния параметров обработки на влагопоглощение древесных образцов.

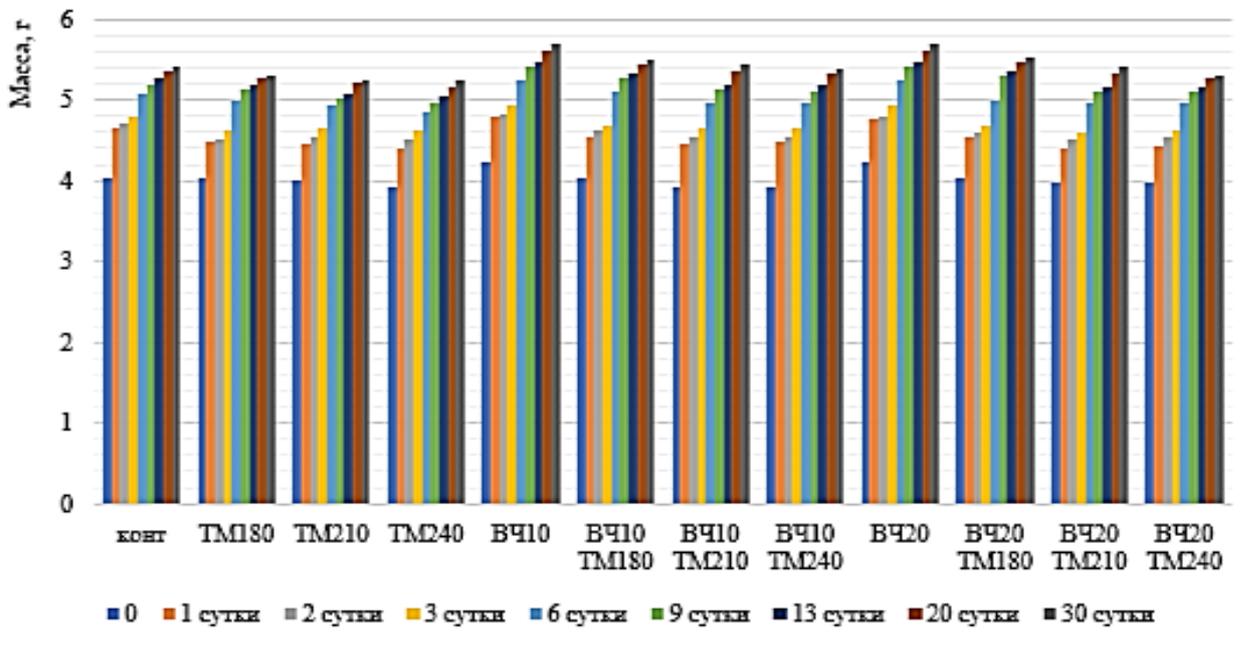


Рисунок 4.2 – Определение влагопоглощения образцов древесины

Из графика видно, что у контрольных образцов масса увеличивается наиболее резко по мере увеличения времени влагопоглощения. С повышением температуры обработки наблюдается снижение влагопоглощения, особенно заметное при ТМ 240. Это объясняется тем, что термическая модификация позволяет снизить гигроскопичность материала, то есть его способность поглощать влагу из окружающей среды. При высоких температурах происходит химическая модификация компонентов древесины (целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина), что приводит к уменьшению количества доступных гидрофильных групп. Высокочастотная плазменная обработка вызывает увеличение гидрофильности, причём как необработанной, так и термомодифицированной древесины. При этом разницы во влагопоглощении между 10 и 20 минутами высокочастотной плазменной обработки не наблюдается.

Определение прочности на разрыв по клеевому соединению. Для определения предела прочности при растяжении по клеевому соединению образцы одинаковых пород и параметров обработки склеивались между собой по ГОСТ 33120–2014 [105] и подвергались растяжению по клеевому соединению на испытательной машине (рисунок 4.3).



Рисунок 4.3 – Определение прочности на разрыв древесины

На рисунках 4.4 – 4.6 представлены зависимости влияния температуры обработки на прочность при растяжении древесных образцов.

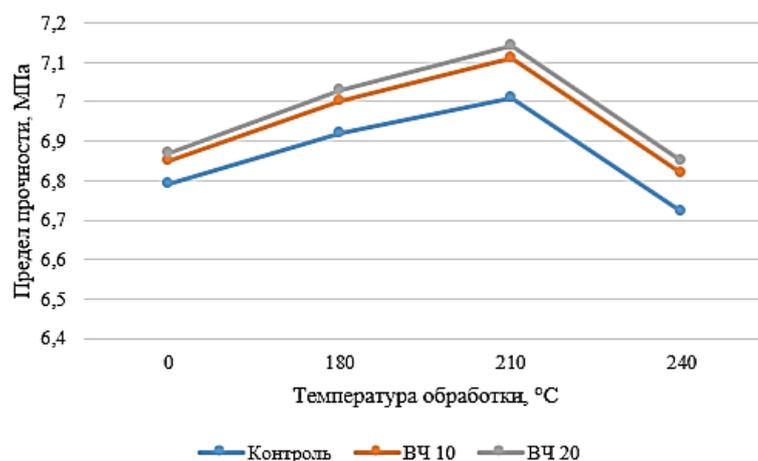


Рисунок 4.4 – Влияние температуры обработки на прочность при растяжении клеенных образцов сосны

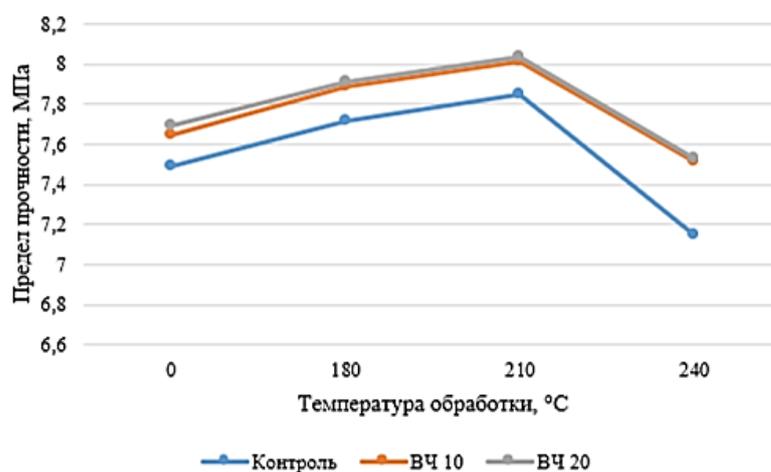


Рисунок 4.5 – Влияние температуры обработки на прочность при растяжении клеенных образцов дуба

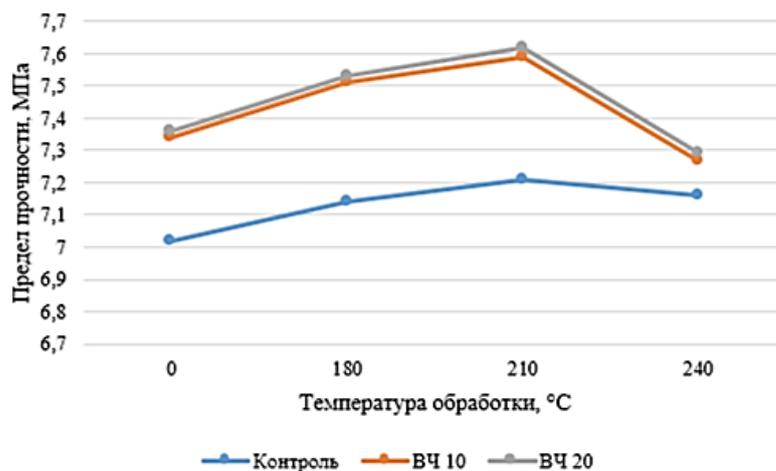


Рисунок 4.6 – Влияние температуры обработки на прочность при растяжении клеенных образцов берёзы

Из графиков видно, что высокочастотная низкотемпературная плазменная обработка привела к увеличению прочности всех образцов, а образцы берёзы, обработанные плазмой, имеют более характерное значение прочности по сравнению с контрольным образцом. Это объясняется тем, что при плазменной обработке, за счёт ионизации и бомбардировки поверхности древесины, увеличивается её энергия, и образуются новые функциональные группы, которые могут участвовать во взаимодействии с клеем.

4.3 Экспериментальные исследования свойств композиционных материалов, созданных на основе модифицированной древесины

В последние десятилетия появились технологии, позволяющие придать древесине необходимые параметры и характеристики. Например, доказано [106], что на резонансные свойства музыкальных инструментов, созданных из древесины, большое влияние имеют такие показатели, как степень сушки и толщина защитного покрытия. Необходимого показателя влажности древесины можно добиться при помощи термической модификации при повышенных температурах, а снизить влияние покрытия на акустические свойства можно путем уменьшения лакового слоя и передачей защитных свойств специальному материалу грунта, способному улучшить резонансные характеристики деки. В качестве грунта могут служить перспективные методы обработки, одним из которых является плазменная обработка поверхности древесины. Благодаря созданию специального защитного и акустически активного слоя на поверхности резонатора, созданного в среде плазмы, можно уменьшить толщину лакового покрытия, выполняющего только декоративную роль.

Обработка древесины в среде низкотемпературной плазмы приводит к получению нового функционального покрытия, образованного путем реструктуризации поверхности древесины, что позволяет отказаться от промежуточного шлифования слоев грунта и покрытия, что, в конечном итоге,

уменьшает расход лакокрасочного материала и трудозатраты, улучшает экологию.

Применение предлагаемой технологии возможно так же и при производстве большепролетных конструкций, т.к. за счёт двухстадийной обработки сначала при повышенных температурах, а затем в потоке плазмы, на поверхности древесного материала образуется функциональный защитный слой, придающий древесине устойчивость к влиянию влаги и улучшенную адгезию материала к клеевому соединению, вследствие чего получается материал с улучшенными характеристиками и долгим сроком эксплуатации.

Для того, чтобы подтвердить вышесказанное, были проведены эксперименты по определению свойств композиционных материалов, а именно фанеры и ДПК.

4.3.1 Исследование образцов клееной фанеры, изготовленной из берёзового шпона, прошедшего предварительную термическую модификацию и последующую высокочастотную плазменную обработку

Склеивание образцов производилось согласно ГОСТ 14231-88 с соблюдением перпендикулярного направлении волокон, затем процесс повторяли до образования нужного количества слоев шпона. Для контроля нанесения необходимого количества клея, каждый из слоев взвешивался с помощью технических весов ANDHL-100. Сам процесс склеивания образцов производился на горячем прессе при температуре 130 °С и давлении 2 МПа (рис. 4.7).



Рисунок 4.7 – Горячий пресс для склеивания образцов

Для проведения дальнейших испытаний была необходима композиция, состоящая из трёх слоев шпона. Шпон нарезался на заготовки с геометрическими размерами 12,5×4 см (рис. 4.8) в количестве четырёх штук на один образец фанерного материала.



Рисунок 4.8 – Подготовленные образцы

Определение прочности на сдвиг по клеевому соединению. Влияние прочностных характеристик композиционного материала, прошедшего термическую и плазменную обработку, исследовалось путём определения прочности на растяжение по клеевому соединению.

Образец для испытания на растяжение устанавливают в захват испытательной машины так, чтобы его продольная ось совпадала с осями головок машины, а универсальные захваты захватывали образец вплотную до закругленной части (рис.4.9).



Рисунок 4.9 – Определение прочности на сдвиг по клеевому соединению

С помощью программы, установленной на компьютер, начинается процесс работы испытательной машины по определению прочности материала на растяжение. Образец нагружают равномерно с постоянной скоростью. Время испытаний составляло 30 – 90 с.

Результаты исследований по определению прочности склеивания шпона в зависимости от температуры термической модификации и продолжительности плазменной обработки представлены на рисунке 4.10.

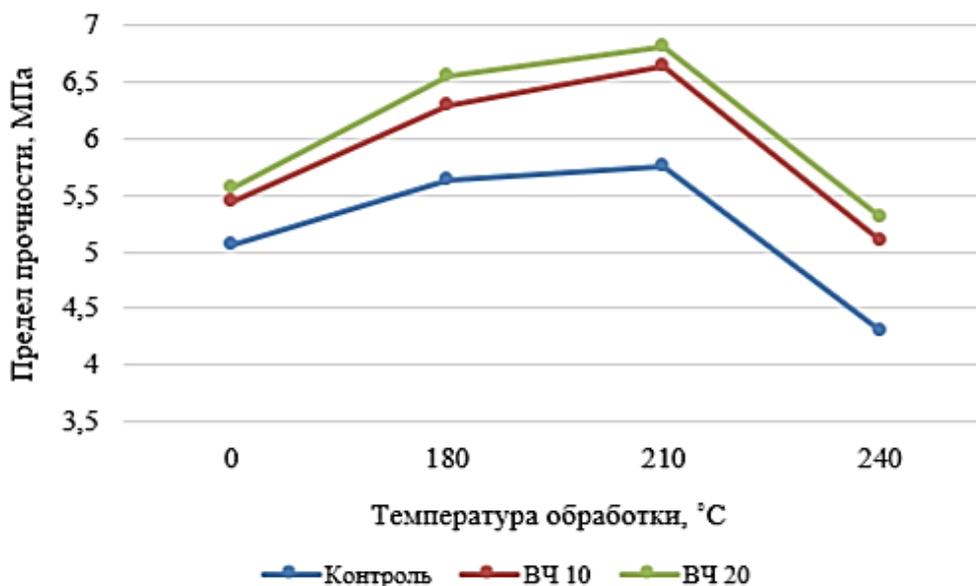


Рисунок 4.10 – Влияние температуры термической модификации и времени плазменной обработки древесного шпона на предел прочности при сдвиге по клеевому соединению

Было установлено, что плазменная обработка привела к увеличению прочности склеивания всех образцов фанеры. Образец 210 продемонстрировал наибольшее увеличение по сравнению с необработанным образцом. Однако, прочность склеивания фанеры продемонстрировала тенденцию к снижению с повышением температуры обработки. Это объясняется тем, что высокая температура образует поры в структуре древесины, в связи с чем происходит потеря когезионной прочности.

Определение предела прочности при изгибе. Исследование на прочность при изгибе проводилось согласно ГОСТ 4648-2014 на

универсальной разрывной машине. Испытуемый образец подвергался изгибу с постоянной скоростью, равной 2 мм/мин, в середине между опорами до разрушения (рис. 4.11).

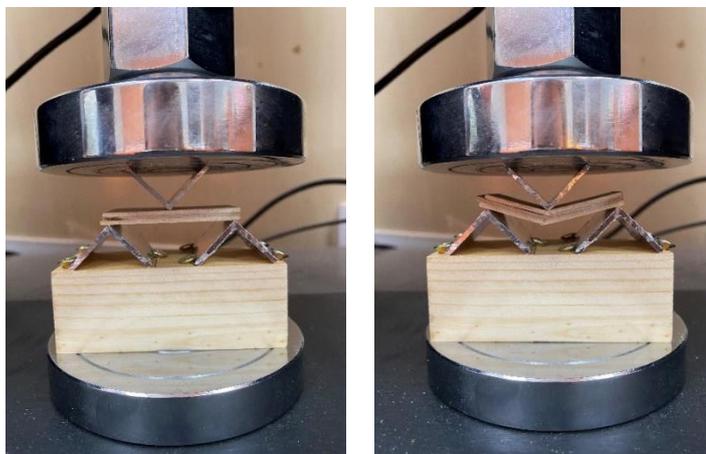


Рисунок 4.11 – Определение прочности при изгибе

Влияние двухступенчатой обработки на предел прочности при изгибе приведено на рисунке 4.12. Из рисунка видно, что высокочастотная плазменная обработка позволяет увеличить предел прочности на изгиб как для натуральной, так и для термомодифицированной фанеры, по сравнению с контрольным, особенно это видно при термической модификации при 210 °С. Это объясняется проникновением клея в структуру древесины, что тем самым придает прочность фанере.

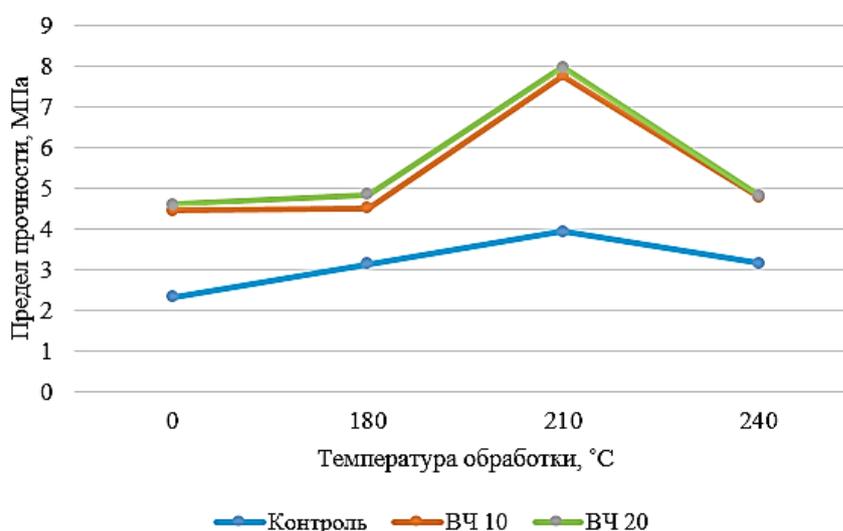


Рисунок 4.12 – Влияние температуры термической модификации и времени плазменной обработки древесного шпона на предел прочности при изгибе

При этом температура обработки оказывает неоднозначное влияние на данный параметр – прочность на изгиб выше у образцов, прошедших термическую обработку при температуре 210 °С относительно контрольных и высушенных при температуре 180 °С. Дальнейшее повышение температуры обработки до 240 °С вызывает заметное снижение прочности на изгиб.

Это объясняется тем, что в процессе изгиба образец испытывает одновременно растягивающие напряжения в удаленной от пуансона зоне и сжимающие – в зоне контакта с пуансоном.

Определение краевого угла смачивания. Для оценки гидрофильности древесных образцов, прошедших двухступенчатую обработку, определялся угол контакта поверхности с дистиллированной жидкостью. Эксперимент проводился методом сидячей капли. В течение 2 секунд после нанесения капли, она фиксировалась на видеозапись для дальнейшего определения угла контакта.

Кроме того, был определён предельный угол смачивания древесины в зависимости от температуры термической модификации и продолжительности обработки высокочастотной плазмой при пониженном давлении (рис. 4.13).

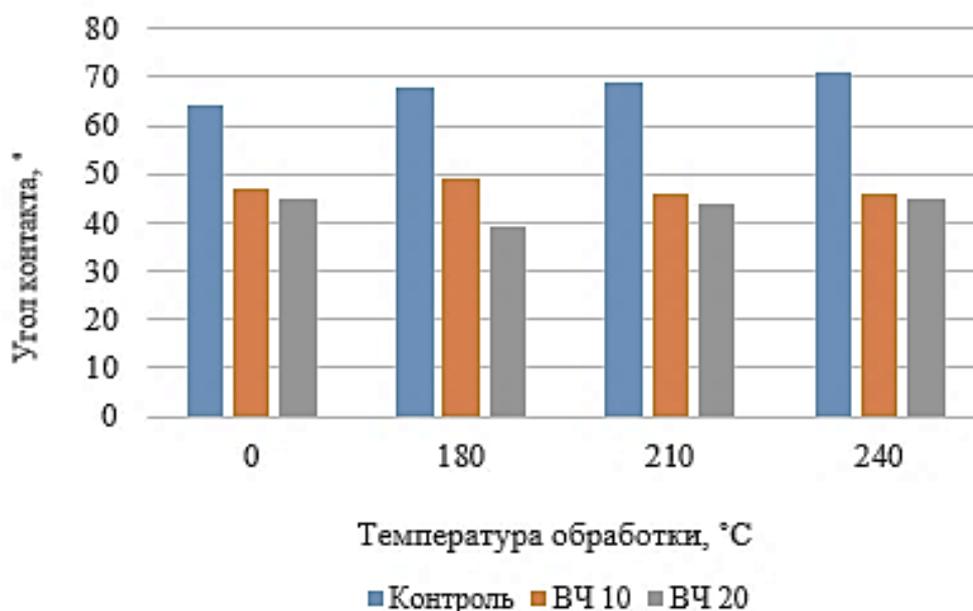


Рисунок 4.13 – Влияние температуры термической модификации и времени плазменной обработки древесного шпона на угол контакта с водой

Получено, что температура модификации и время плазменной обработки влияет на изменение краевого угла смачивания. Наибольший эффект был достигнут при температуре 210 °С и времени плазменной обработки 10 минут. Дальнейшее увеличение температуры термической модификации и продолжительности высокочастотной плазменной обработки не дало существенного эффекта.

Определение адгезии к ЛКП. Определение адгезии к лакокрасочному покрытию методом отрыва позволяет определить удельное усилие, необходимое для отрыва ЛКП от древесной подложки. Испытания проводились с помощью адгезиметра Константа АЦ (рис. 4.14).



Рисунок 4.14 – Адгезиметр Константа АЦ

Цилиндрический тестовый образец (грибок) приклеивался к испытуемым покрытиям, участок покрытия вокруг грибка подрезался до подложки, к грибку присоединялся адгезиметр, и с его помощью грибок оттягивался от тестируемой поверхности. Сила, прилагаемая к грибку, увеличивалась, пока грибок не отрывался вместе с куском покрытия.

Проведённые исследования по определению адгезии к ЛКП показали, что плазменная обработка улучшает адгезию к лакокрасочному покрытию. Было также установлено, что у образцов, прошедших только термическую модификацию, разрушались когезионные свойства, т.е. при отрыве разрушался слой древесины (рис. 4.15). Значение разрывного усилия для всех образцов составило в интервале от 1 до 1,7 МПа.



а)



б)

Рисунок 4.15 – Образцы фанеры после определения адгезии к ЛКП: а) образцы, подверженные только термической модификации; б) образцы древесины, подверженные термической и плазменной обработке

Определение просачивания клея методом электронной микроскопии.

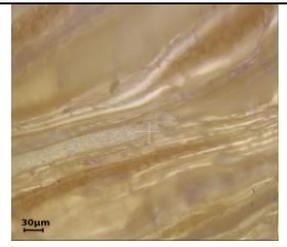
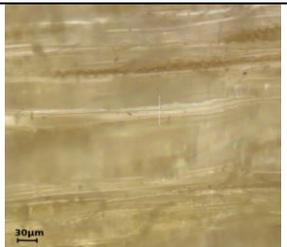
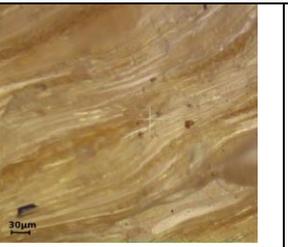
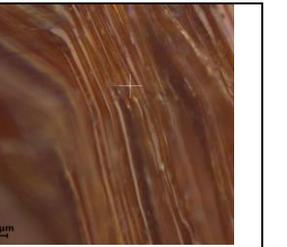
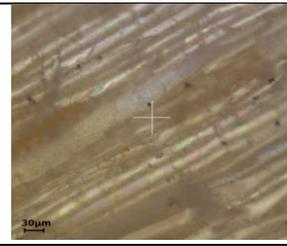
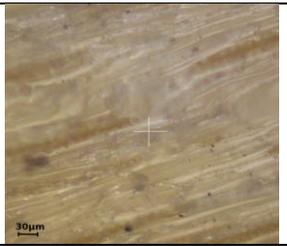
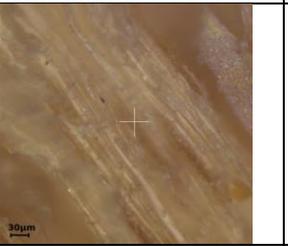
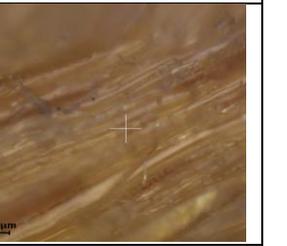
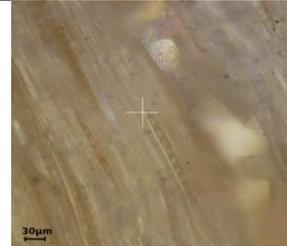
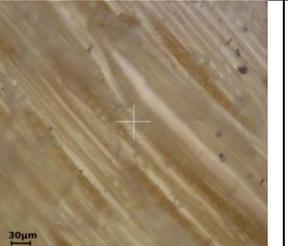
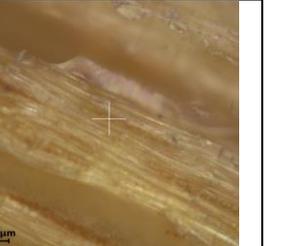
Для получения более точных сведений о влиянии плазменной обработки на свойства поверхности древесины была проведена электронная конфокальная микроскопия. Метод исследования: снимки были получены на конфокальном оптическом микроскопе Leica DCM 3D в режиме увеличения 20X, также была сделана топография поверхности для каждого образца.



Рисунок 4.16 – Конфокальный оптический микроскоп Leica DCM 3D

Результаты электронной конфокальной микроскопии представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1– Микроснимки поверхностей древесины

			
Контроль Ширина волокон 15-45 мкм	TM 180 Ширина волокон 5-20 мкм	TM 210 Ширина волокон 10-25 мкм	TM 210 Ширина волокон 5-20 мкм
			
VЧ 10 Ширина волокон 10-25 мкм	VЧ 10 TM180 Ширина волокон 10-40 мкм	VЧ 10 TM 210 Ширина волокон 15-40 мкм	VЧ 10 TM 240 Ширина волокон 10-45 мкм
			
VЧ 20 Ширина волокон 10-35 мкм	VЧ 20 TM 180 Ширина волокон 10-35 мкм	VЧ 20 TM210 Ширина волокон 10-35 мкм	VЧ 20 TM240 Ширина волокон 5-25 мкм

Результаты микроскопического анализа проводились для того, чтобы изучить, не просачивается ли клей на обратную поверхность шпона. Было установлено, что разница в натуральном шпоне и шпоне, прошедшем ВЧ плазменную обработку, не наблюдается.

4.3.2 Исследование древесно-полимерных композитов

Подготовка образцов. Приготовление древесно-полимерных смесей осуществлялось в камере смесительного оборудования Brabender «PLAsti-Corder»® Lab-Station» при температуре 130 °С и скорости вращения роторов 90 об/мин в течение 5 минут с последующим пропусканием полученной массы через лабораторные вальцы UBL-6175-A с зазором 4 мм (рисунок 4.17).

Для определения лучшей концентрации ПВД/древесная мука изготовлены смеси с следующими концентрациями: 50/50, 40/60, 60/40, 30/70, 70/30.

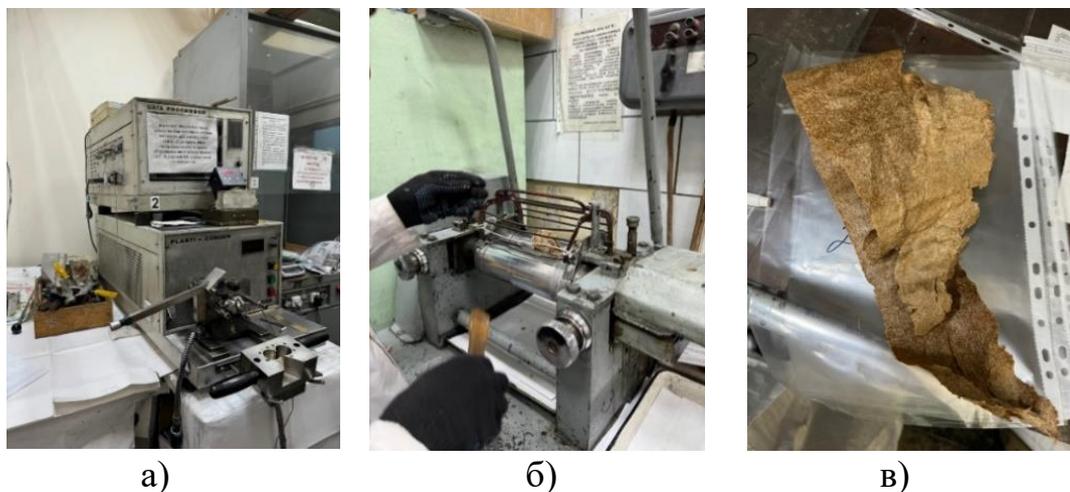


Рисунок 4.17 – Получение смеси композиционного материала: а – установка Brabender «PLAsti-Corder»® Lab-Station»; б – лабораторные вальцы UBL- 6175-А; в – полученная смесь

В целях дальнейшего исследования образцов на физико-механические свойства, полученная композиционная смесь подвергалась горячему прессованию на гидравлическом формовочном прессе марки U7014-H10C (рис. 4.18 а) при следующих параметрах: $T_{\text{плавл}} = 130 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{прессования}} = 5 \text{ мин}$, $\tau_{\text{охлаждения}} = 5 \text{ мин}$. После чего методом нарезания из прессованной массы получали стандартные образцы в виде полосок 100x10 мм (рис. 4.18 б).

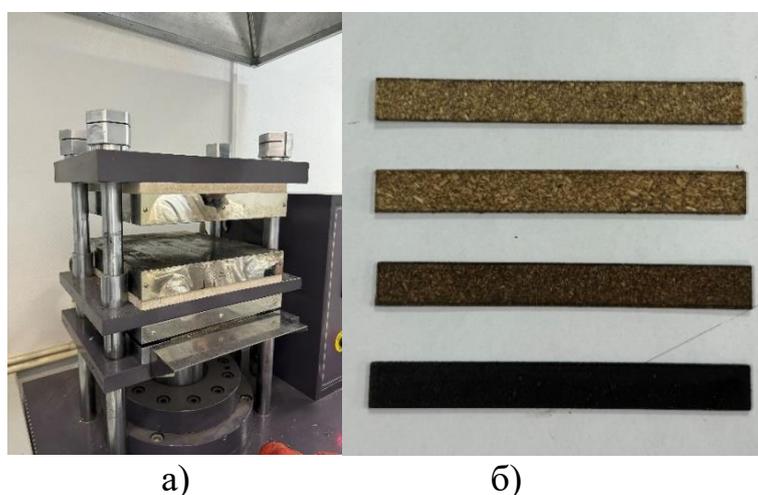


Рисунок 4.18 – Гидравлический формовочный пресс марки U7014-H10C (а); полученные образцы (б)

В таблице 4.2 представлены составы композиционных смесей, полученных путём горячего прессования.

Таблица 4.2 – Состав полученного ДПК

Серия	Способ обработки	Соотношение	
		ПВД	Древесная мука
1	Контрольный образец древесной муки	30	70
		40	60
		50	50
		60	40
		70	30
2	Контрольные образцы древесной муки, прошедшей плазменную обработку	30	70
		40	60
		50	50
		60	40
		70	30
3	Образцы термической модифицированной древесной муки при 180 °С	30	70
		40	60
		50	50
		60	40
		70	30
4	Образцы термической модифицированной древесной муки при 210 °С	30	70
		40	60
		50	50
		60	40
		70	30
5	Образцы термической модифицированной древесной муки при 240 °С	30	70
		40	60
		50	50
		60	40
		70	30
6	Образцы древесной муки, прошедшей предварительную термическую модификацию при 180 °С и последующую плазменную обработку	30	70
		40	60
		50	50
		60	40
		70	30
7	Образцы древесной муки, прошедшей предварительную термическую модификацию при 210 °С и последующую плазменную обработку	30	70
		40	60
		50	50
		60	40
		70	30
8	Образцы древесной муки, прошедшей предварительную термическую модификацию при 240 °С и последующую плазменную обработку	30	70
		40	60
		50	50
		60	40
		70	30

Определение твёрдости. Для определения твёрдости полученных образцов применяли методику определения твердости по Шору D, согласно ГОСТ 24621-2015 [105]. Образцы полученного композита помещались на горизонтальную ровную поверхность, а дюрометр устанавливался в вертикальном положении, где кончик индикатора находился на расстоянии 10 мм от испытуемого образца. Производили замеры значений твёрдости на каждый образец по 5 раз и рассчитывали среднее значение. В результате получили показатели мгновенной твёрдости и твёрдости через 15 секунд. На рисунке 4.19 представлен внешний вид установки для определения твёрдости по Шору D.



Рисунок 4.19 – Определение твёрдости полученных ДПК

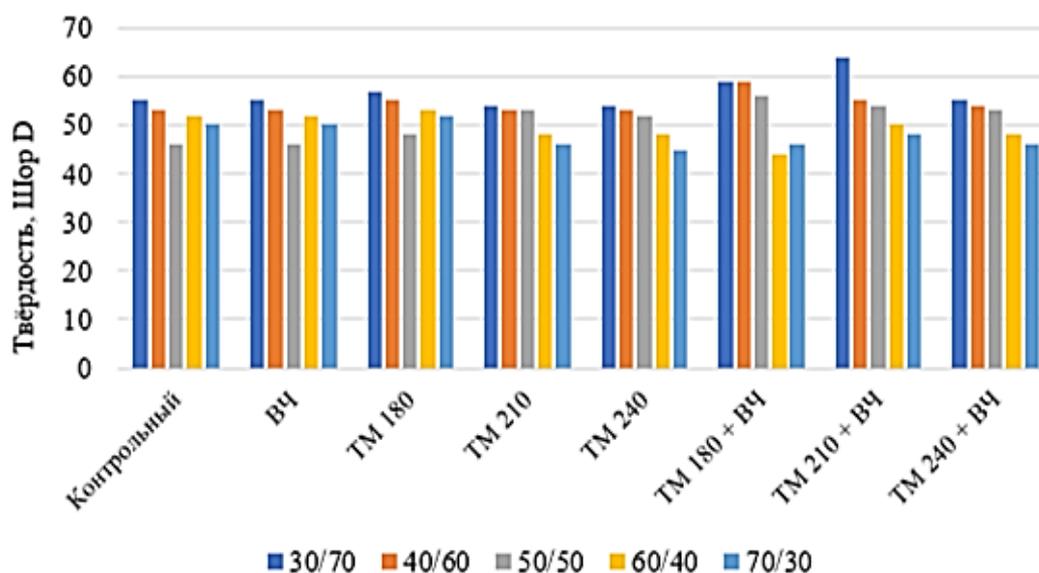


Рисунок 4.20 – Показатели мгновенной твёрдости по Шору D

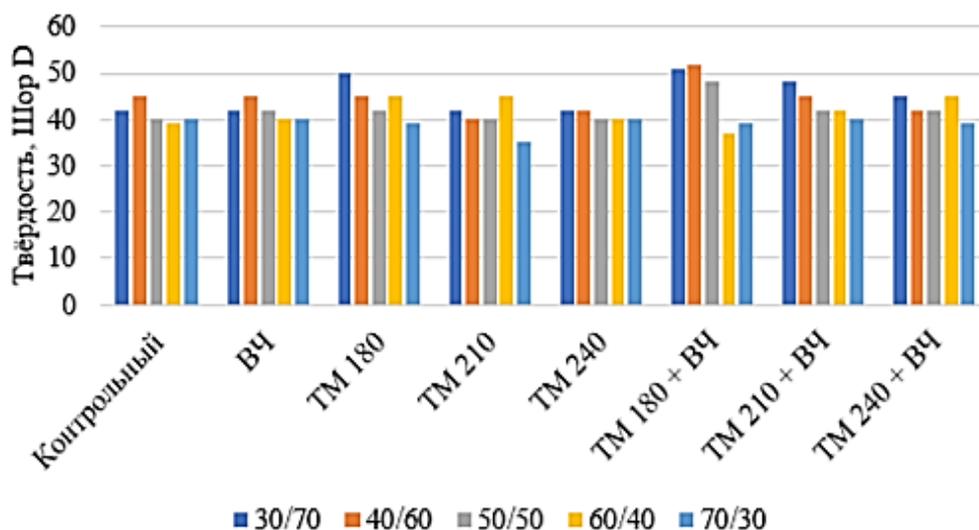


Рисунок 4.21 – Показатели твёрдости по Шору D через 15 секунд

Из графиков, представленных на рисунках 4.20 и 4.21 было выявлено, что высокочастотная плазменная обработка оказывает незначительное влияние на увеличение твердости древесно-полимерных композитов.

Определение предела прочности при растяжении. Для определения прочностных характеристик полученного композита использовалась разрывная машина. Испытания производились согласно ГОСТ 25.601-80 при нормальной температуре. Образцы древесно-полимерного композита в виде лопаток зажимались в тиски и растягивались с постоянной скоростью деформации 10 мм/мин до момента разрыва. Схема крепления образцов представлена на рисунке 4.22.



Рисунок 4.22 – Крепление образцов композита на испытательной машине

Влияние концентрации и параметров обработки представлены на рисунке 4.23.

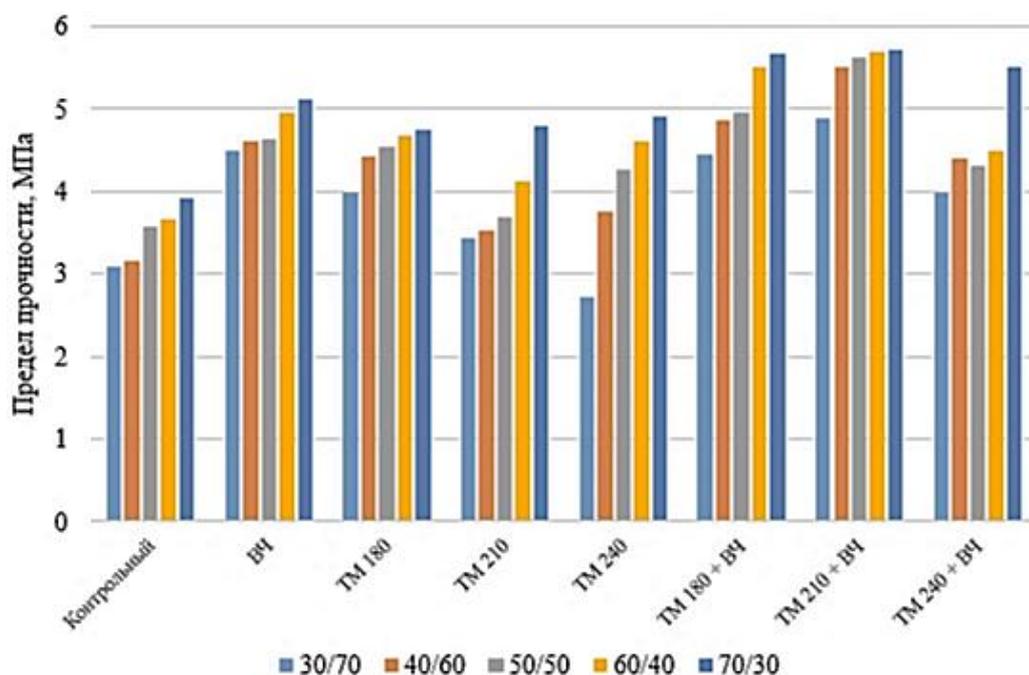


Рисунок 4.23 – Влияние концентрации и параметров обработки на прочность при растяжении полученных композитов

Из графика видно, что при предварительной термической модификации в 180 и 210 °С и последующей высокочастотной низкотемпературной плазменной обработке все концентрации имеют наибольшее значение, особенно характерное наибольшее улучшение наблюдается при термической обработке при 210 °С и последующей плазменной обработке.

Определение реологических свойств. Реологические свойства полученных древесно-полимерных композитов оценивались на приборе для определения показателя текучести расплавов Gotech GT-7100-MIB (рис. 4.24) согласно ГОСТ 11645-2021 [112]. Измельчённые образцы помещались в предварительно нагретый до 190 °С экструзионный пластометр и выдерживались под давлением 2,16 кгс в течение 4 минут, затем открывали затворку и отсекали 5 кусков через каждые 30 секунд с последующим взвешиванием и определением массы отрезка как среднего арифметического значения для результатов взвешенных отрезков.



Рисунок 4.24 – Внешний вид установки для определения показателя текучести расплава Gotech GT-7100-MIB

На рисунке 4.25 представлена диаграмма показателей текучести расплава (ПТР) древесно-полимерного композита в зависимости от концентрации наполнителей и параметров обработки.

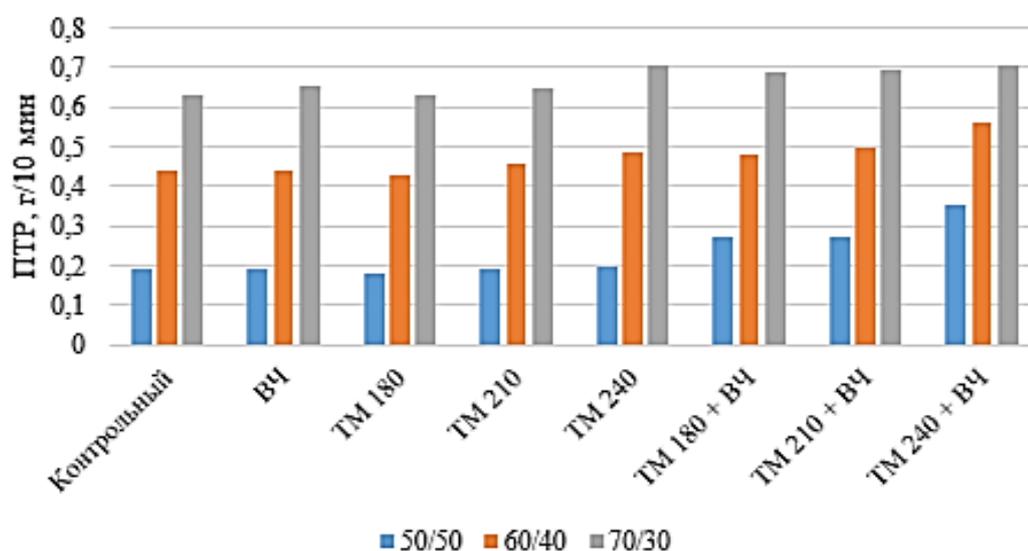


Рисунок 4.25 – Влияние концентрации полиэтилена и параметров обработки древесного наполнителя на значение ПТР

При определении показателя текучести расплава было выявлено, что высокочастотная плазменная обработка не оказывает значительное влияние на увеличение ПТР.

Концентрации ПВД/древесная мука, где второй больше, не даёт никаких значений даже при повышении нагрузки. Наибольший показатель текучести у образцов с концентрации ПВД/древесная мука 70/30.

Определение ударной вязкости по Изоду и Шарпи. Ударная вязкость древесно-полимерных композитов определялась на маятниковом копре GT-7045-MDL (рис. 4. 26а) при температуре 22 °С согласно ГОСТ 19109-2017 по Изоду (рис. 4.26б) и Шарпи без надреза (4.26в). Закреплённые образцы разрушались маятниковой энергией удара 2,75 Дж со скоростью движения 3,46 м/с и углом падения 139°.

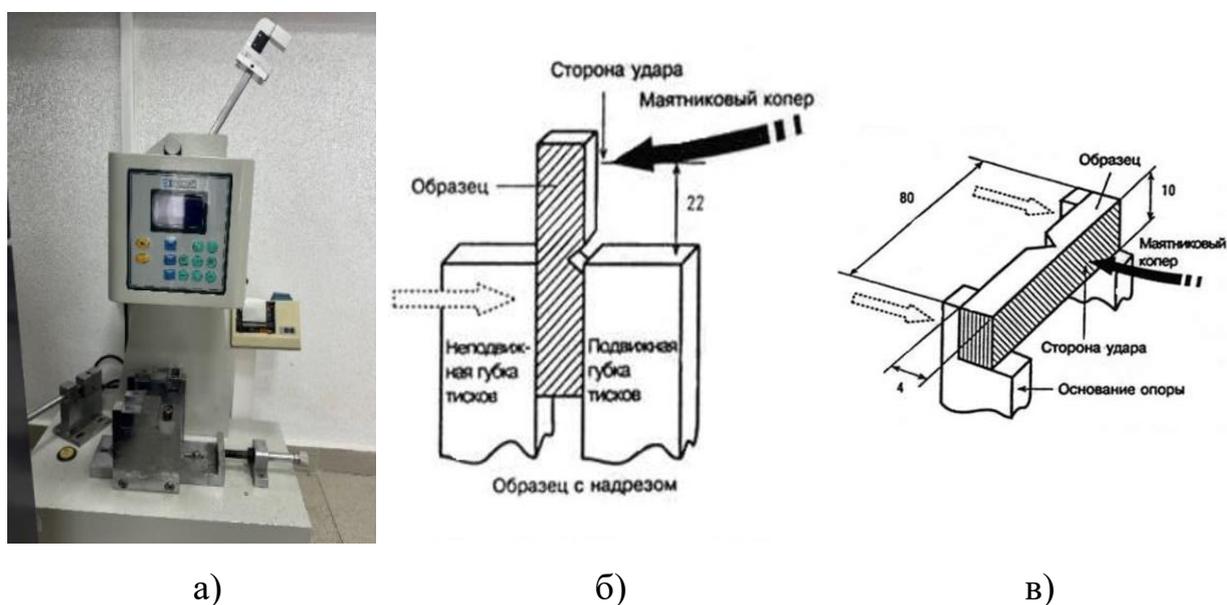


Рисунок 4.26 – Внешний вид маятникового копра GT-7045-MDL (а); схема определения ударной вязкости по Изоду (б); схема определения ударной вязкости по Шарпи (в)

На рисунке 4.27 представлена диаграмма влияния концентрации наполнителей и параметров обработки древесного материала на ударную вязкость древесно-полимерного композита по Изоду.

Из рисунка 4.27 видно, что образцы, прошедшие термическую модификацию и последующую высокочастотную плазменную обработку, имеют наивысшую ударную вязкость по Изоду.

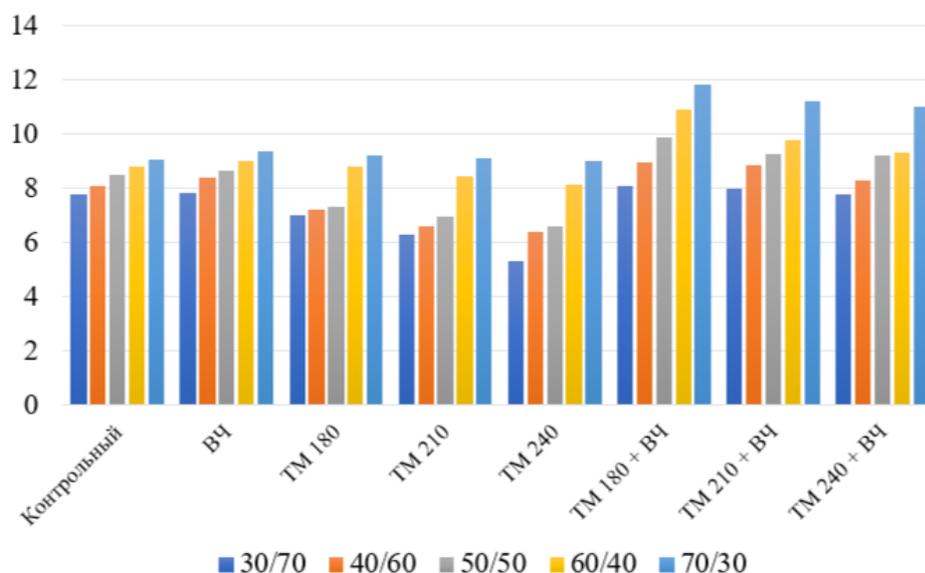


Рисунок 4.27 – Влияние концентрации наполнителей и параметров обработки древесины на ударную вязкость композита по Изоду

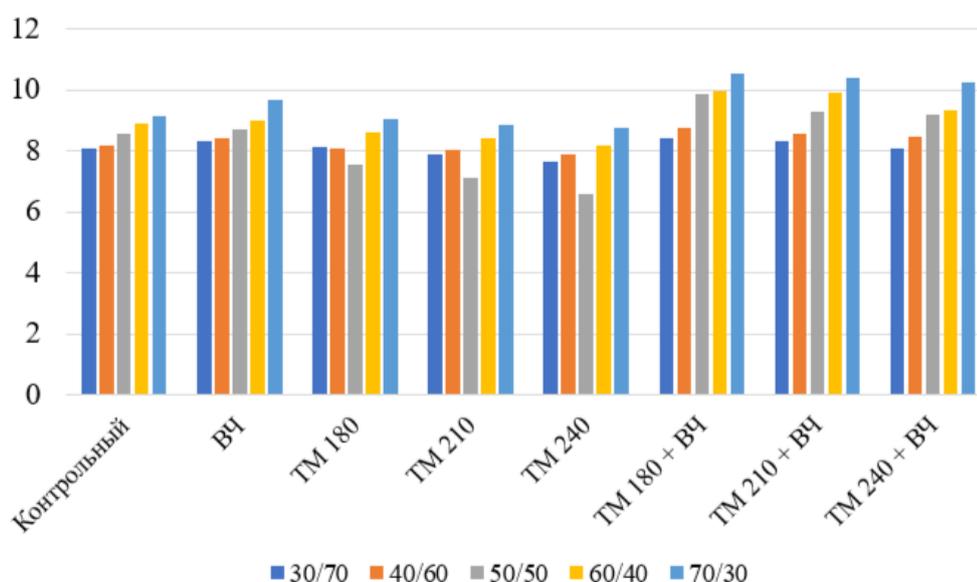


Рисунок 4.28 – Влияние концентрации наполнителей и параметров обработки древесины на ударную вязкость композита по Шарпи

На рисунке 4.28 приведен график влияния концентрации наполнителей и параметров обработки древесины на ударную вязкость композита по Шарпи. Видно, что так же как и при определении ударной вязкости композита по Изоду наибольшее значение ударной вязкости имеют образцы, где древесный наполнитель прошёл предварительную термическую и последующую высокочастотную плазменную обработку.

Таким образом, исходя из экспериментальных данных определения физико-механических свойств древесно-полимерных композитов, можно сделать вывод, что высокочастотная плазменная обработка не оказывает значительного влияния на ПТР и твердость, однако позволяет значительно увеличить предел прочности при растяжении и ударную вязкость, что объясняется повышением адгезии между матрицей и наполнителем после плазменной обработки последнего.

ГЛАВА V. ПРОМЫШЛЕННАЯ АПРОБАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Эффективное использование ресурсов и оптимизация производственных процессов являются ключевыми аспектами, определяющими конкурентоспособность и устойчивость промышленности. В этом контексте в последние годы все большее значение приобретает инновационное применение технологий, направленных на улучшение свойств материалов для различных отраслей. Одним из таких перспективных подходов является предварительная термическая модификация и последующая высокочастотная плазменная обработка материалов. При этом анализ показал, что вследствие достаточно высоких энергозатрат на процесс ВЧ плазменной обработки, ее использование может быть рациональным только в производстве изделий из древесины с высокой добавленной стоимостью. Такими изделиями, в частности, могут быть музыкальные инструменты, а также большепролетные конструкции.

Звучание инструмента напрямую зависит от свойств материалов, используемых при его изготовлении. Улучшение акустических характеристик древесины и других материалов посредством термической и плазменной обработки позволяет производить инструменты с более высоким качеством звука, увеличивать их долговечность и снижать затраты на ремонт и замену. Таким образом, внедрение технологий в производство музыкальных инструментов может значительно повысить конкурентоспособность производителей на мировом рынке.

Не менее значимый эффект наблюдается в строительной отрасли, в частности, при производстве клеёных большепролетных конструкций. Традиционные методы обработки материалов часто не предоставляют необходимого уровня защитных и механических свойств, что приводит к дополнительным затратам на обслуживание и ремонт. Предварительная термическая модификация и высокочастотная плазменная обработка

древесных и композитных материалов позволяют не только повысить прочностные характеристики, но и увеличить устойчивость к воздействию внешних факторов, таких как влага, плесень и насекомые. Это, в свою очередь, ведет к снижению эксплуатационных расходов и увеличению срока службы строительных конструкций, что является значительным экономическим преимуществом.

Таким образом, промышленная апробация инновационной технологии предварительной термической модификации и последующей высокочастотной плазменной обработки демонстрирует существенные экономические выгоды. Этот подход не только улучшает качество и свойства конечных продуктов, но и способствует снижению производственных и эксплуатационных затрат, что делает его крайне привлекательным для широкого спектра отраслей. В данной главе будет рассмотрен опыт внедрения и результаты промышленного применения данной технологии, а также её экономическое обоснование и потенциал для дальнейшего развития.

5.1 Применение двухступенчатой обработки древесины в производстве музыкальных инструментов

Несмотря на то, что современная индустрия музыкальных инструментов активно исследует новые альтернативы традиционным породам древесины, которые были бы экономически более выгодными и легкодоступными, классические виды древесины по-прежнему остаются предпочтительными. Основными причинами этого являются их превосходные акустические свойства, а также соответствие строгим физическим, механическим и химическим требованиям. Более того, акустические характеристики альтернативных древесных материалов могут существенно изменяться с течением времени в условиях колеблющейся влажности.

Примерами таких альтернативных пород древесины, часто используемых в производстве струнных инструментов, являются клен или

гондурасское красное дерево для грифа; ольха, ясень, липа, тополь, дуб и грецкий орех для корпуса; ель, сосна и берёза для декоративных частей. Однако, высококачественная древесина, необходимая для создания музыкальных инструментов, становится все более труднодоступной и дорогостоящей.

В связи с этим возрастает интерес к технологиям, способным обеспечивать улучшение или стабилизацию акустических свойств альтернативных древесных материалов, что обусловлено значительным потенциалом их использования в музыкальной индустрии.

Акустические характеристики деталей музыкальных инструментов из древесины зависят от следующих показателей: порода дерева, условия произрастания, внутреннее строение, физические характеристики.

Также на акустическое качество древесины оказывают влияние определенные технологические аспекты, такие, как место и время заготовки, режим сушки и хранения, условия транспортировки.

Приемлемость резонансной древесины для использования в музыкальных инструментах определяется на основании главного критерия, закрепленного в национальных стандартах различных стран – это ширина слоев и равнослойность волокон. Данные характеристики непосредственно влияют на распространение звуковых волн в материале по всей толщине, проходя в поперечном и продольном направлениях. Наличие в древесине широких слоёв волокон придает звучанию музыкального инструмента приглушенность, а узких – жесткость [23].

Исходя из научных данных определено, что обычная древесина любых пород имеет изначально переменное расстояние между волокнами, образующими текстуру дерева, а вещество, заполняющее пространство между волокнами, имеет развитую пористую структуру и гигроскопично [109]. Вследствие данных характеристик древесины, колебания в относительной влажности и температурных условиях вызывают изменения в геометрических параметрах и массе изготовленных из неё объектов, что негативно сказывается

на резонансных свойствах музыкальных инструментов. Для устранения этих негативных явлений поверхность деревянных изделий покрывают пленками различных органических веществ (восками, лаками, маслами и т.п.). Такие покрытия в той или иной степени способствуют повышению атмосферной устойчивости и сохранению размерной стабильности древесных деталей, но ухудшают резонансные характеристики, так как увеличивают массу изделия и закрывают поры и капилляры в поверхностном слое древесины.

Исходя из вышесказанного, предлагаемый способ предварительной термической модификации позволит добиться расширения пор древесины за счёт испарения влаги из ее волокон, а также понизить её плотность. В производстве музыкальных инструментов термическая обработка может оказать значительное влияние на резонансные свойства древесины, особенно при создании струнных и духовых инструментов. Путем термической обработки древесина может быть дополнительно высушена, что уменьшает ее влажность и устраняет внутренние напряжения в материале, это поможет предотвратить деформации и изменение формы инструмента из-за воздействия влаги. Термическая обработка может улучшить устойчивость древесины к изменениям температуры и влажности, что важно для сохранения формы и звучания инструмента со временем, а также отказа от дополнительных пропитывающих и защищающих древесину от гниения и грибков составов, что в последствии приведёт к забиванию пор и ухудшению резонансных характеристик. После термической обработки древесина становится более стойкой к гниению, насекомым и другим внешним воздействиям, что способствует увеличению срока службы инструмента. А высокочастотная плазменная обработка позволит отказаться от защитных покрытий за счёт образования на поверхности древесного материала композиционного грунтовочного слоя из собственных волокон древесины, скрепленных между собой углеродистым материалом, полученным за счет ионизации поверхности плазмообразующим газом. Вследствие этого, улучшаются и резонансные свойства деревянных деталей музыкальных

инструментов. В работе Лукина В.Г. [85] доказано, что плазменная обработка существенно улучшает не только адгезионную способность древесины, но и резонансные свойства деталей музыкальных инструментов. Плазмообразующая среда на основе аргона и углеродсодержащего газа способствует созданию тончайшей функциональной плёнки, улучшающей излучательную способность материала. Экспериментально доказано, что акустическая константа Римского-Корсакова увеличивается на 11 % по сравнению с образцом, обработанным грунтовкой, а логарифмический декремент колебаний, характеризующий потери энергии и трение в материале, уменьшается на 8 %.

Определение плотности древесины. Для подтверждения вышесказанного была определена плотность древесины в зависимости от параметров обработки.

Сущность метода заключается в определении массы образца взвешиванием, объема – измерением и вычислении отношения массы образца к его объему.

При определении плотности образцы взвешивают и измеряют в соответствии с требованиями ГОСТ 9620-94 [111].

Плотность образцов вычислялась по формуле:

$$\rho = \frac{m}{V}. \quad (5.1)$$

На рисунке 5.1 представлен график, отображающий изменение плотности образцов фанеры в зависимости от типа обработки.

По горизонтальной оси отложена плотность (ρ) в кг/м³, а по вертикальной оси – типы обработки образцов, включающие термическую модификацию при 210 °С (ТМ 210), высокочастотную низкотемпературную плазменную обработку в течение 10 минут. «Контроль» обозначает образец без обработки.

Из представленных данных видно, что термическая модификация в целом снижает плотность фанеры, причем более высокая температура обработки приводит к большему снижению плотности. Комбинирование

термической модификации с высокочастотной плазменной обработкой может в некоторых случаях увеличить плотность по сравнению с термической обработкой отдельно, при этом сочетание более высоких температур ТМ с ВЧ обработкой большей продолжительности менее эффективно в плане достижения высокой плотности материала. В то же время плазменная обработка, проведенная отдельно, не оказывает влияния на изменение плотности фанеры.

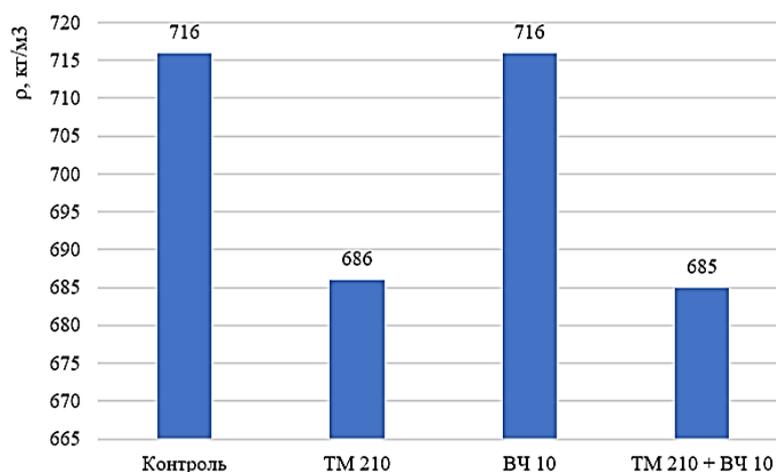


Рисунок 5.1 – Изменение плотности фанеры в зависимости от параметров обработки

При анализе полученных данных видно, что контрольные образцы и образцы с плазменной обработкой (ВЧ 10 и ВЧ 20) имеют наивысшую плотность (716 кг/м³), что говорит о том, что исходная плотность материала не изменилась в результате плазменной обработки. Термически модифицированные образцы без плазменной обработки (ТМ 180, ТМ 210, ТМ 240) показывают уменьшение плотности по мере увеличения температуры обработки. Это уменьшение может быть связано с потерей массы вследствие разложения органических компонентов древесины и потерей влаги. Комбинированная обработка (термическая модификация + плазменная обработка) демонстрирует различное влияние на плотность в зависимости от температуры и длительности обработки. Особенно интересно, что комбинированная обработка с температурой термической модификации 180°C и 210°C и последующей плазменной обработкой на 20 минут приводит к

увеличению плотности (ТМ 180 + ВЧ 20 – 696 кг/м³ и ТМ 210 + ВЧ 20 – 684 кг/м³) по сравнению с плотностью термически модифицированных образцов без плазменной обработки. Полученные значения могут указывать на то, что плазменная обработка может способствовать восстановлению или уплотнению структуры древесины после термической модификации, особенно когда обработка проводится при более низких температурах. Это связано с тем, что плазменная обработка способствует «запечатыванию» открытых пор и микротрещин, что может увеличивать плотность материала. Важно также отметить, что выбор оптимального типа обработки для конкретного применения будет зависеть от требуемых эксплуатационных характеристик фанеры, таких как её плотность, механическая прочность, влагостойкость и других параметров.

Данные исследований по определению ширины волокон древесины в зависимости от параметров термической модификации и плазменной обработки представлены в п. 4.3.1.

Определение акустических свойств древесины. Наиболее важными акустическими свойствами древесных материалов, которые используются в музыкальных инструментах, являются скорость звука внутри материала, удельный акустический импеданс, коэффициент звукового излучения и эффективность преобразования звука. Для их определения требуется также измерение динамического модуля упругости. Для определения влияния предварительной термической модификации и последующей плазменной обработки на акустические свойства древесины были подготовлены тестовые образцы берёзы, дуба и сосны размерами 12,5 × 25 × 350 мм³, которые в последующем подвергались обработке в камере термической модификации методом конвективного продувания через слой и высокочастотной низкотемпературной плазменной обработке в течение 10 мин.

Каждый образец подвергался динамическим испытаниям методом вибраций с тремя повторениями. Каждый испытуемый образец помещался на две эластичные опоры таким образом, чтобы генерировать свободные

колебания (рис. 5.2). Узловые положения были установлены на расстоянии 0,224 длины от обоих концов образца. Возбуждающий импульс был получен при легком ударе по образцу с отступом 2 см от края поверхности древесины небольшим шариком из нержавеющей стали (диаметр 14 мм). На другом конце образца был размещен всенаправленный микрофон для измерения акустического сигнала, излучаемого при ударе шарика. Входные и выходные сигналы определялись при помощи программы Vibrometer, установленной на ПК. Для направления стального шарика с той же высоты использовалась пластиковая трубка, которую опускали на образец под углом 45° , чтобы избежать дополнительного подпрыгивания. Таким образом, было обеспечено однократное воздействие на образец для получения правильного сигнала и пиковой частоты. Чтобы обеспечить одинаковую процедуру для всех тестируемых образцов, расстояние между поддерживающими резинками, положение микрофона и положение удара мяча были сохранены, как показано на рисунке.

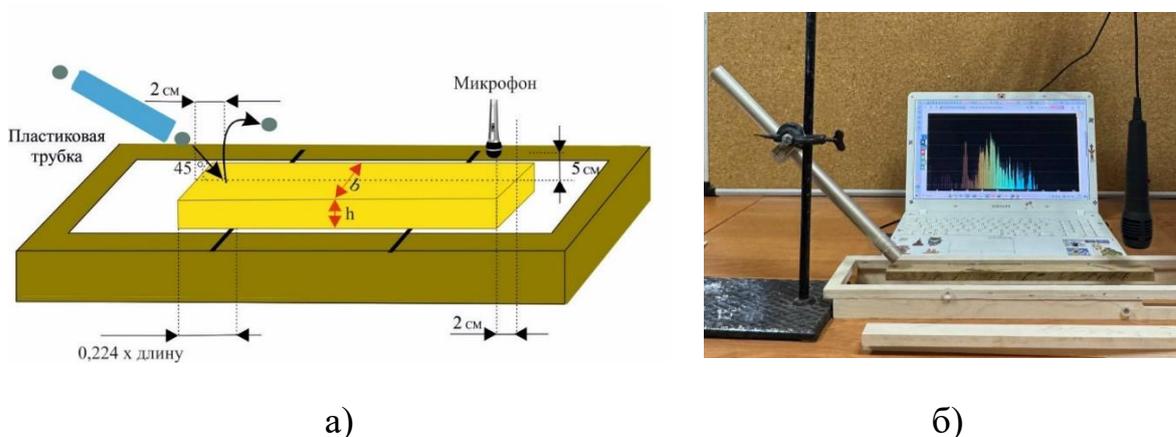


Рисунок 5.2 – Схема проведения испытания на определение акустических свойств обработанной древесины (а); внешний вид установки для проведения испытания на определение акустических свойств обработанной древесины(б)

Первая частота вибрации определяется конкретным модулем динамического упругости ($MOE_{дин}/\rho$) в соответствии со следующим уравнением 5.2:

$$f_1 = \frac{9}{8} \cdot \frac{\pi}{L^2} \sqrt{\frac{I}{A} \cdot \frac{MOE_{\text{дин}}}{\rho}}, \quad (5.2)$$

где L – длина образца (м); I – момент инерции (м^4); A – площадь поперечного сечения образца (м^2); ρ – плотность ($\text{кг}/\text{м}^3$); $MOE_{\text{дин}}$ – динамический модуль упругости (Па).

Скорость звука c (м/с), рассчитывается как корень из удельного динамического модуля:

$$c = \sqrt{\frac{MOE_{\text{дин}}}{\rho}}. \quad (5.3)$$

Удельный акустический импеданс или характеристический акустический импеданс, z (Па·с/м³), определяется следующим образом:

$$z = c\rho = \sqrt{MOE_{\text{дин}} \cdot \rho}. \quad (5.4)$$

Коэффициент звукового излучения/акустическая постоянная, R определяется как отношение скорости звука к его плотности:

$$R = \frac{c}{\rho} = \sqrt{\frac{MOE_{\text{дин}}}{\rho^3}}. \quad (5.5)$$

Резонансные показатели древесного материала определяются так же по формуле академика Н.Н. Андреева через акустическую константу.

Акустическая константа – это термин, используемый в инженерии и физике материалов для описания соотношения между физическими свойствами материалов и их способностью передавать звуковые волны. Этот показатель связывает механические и акустические параметры среды, такие как скорость звука в материале, его плотность и модуль упругости.

Результаты эксперимента приведены на рисунке 5.3.

Из графика, представленного на рисунке 5.3 видно, что акустическая константа возрастает. Это объясняется не только снижением плотности ТМ древесины, но и увеличением скорости звука внутри материала, удельного акустического импеданса, коэффициента звукового излучения и эффективности преобразования звука, что в совокупности приводит к повышению константы.

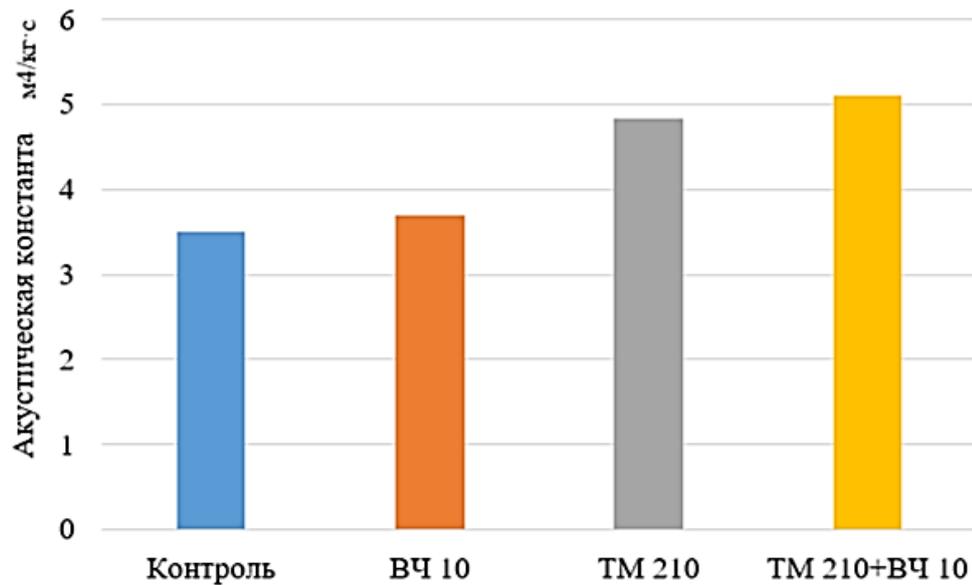


Рисунок 5.3 – Влияние способа обработки на акустическую константу древесины

Исходя из представленного графика (рис.5.3) можно сделать вывод, что музыкальные инструменты, производимые из данного материала, будут обладать лучшими свойствами, нежели из обычной древесины.

5.2 Применение двухступенчатой обработки древесины в производстве клеёных большепролетных конструкций

Клеёная древесина является востребованным материалом в современном строительстве. Она изготавливается путем склеивания отдельных досок или брусков, именно поэтому обладает рядом преимуществ перед цельной древесиной, включая большую прочность, размерную стабильность и устойчивость к деформации.

Наиболее распространёнными типами клеёной древесины являются:

- клеёный брус, используется для изготовления несущих элементов зданий;
- клеёная фанера, применяется в отделочных работах и для изготовления мебели;
- LVL-брус, который применяется в строительстве перекрытий и мостов.

Клеёная древесина обладает рядом преимуществ, делающих её привлекательным строительным материалом:

- высокая прочность и стабильность размеров;
- большой размер элементов по сравнению с массивной древесиной;
- возможность создания элементов сложных форм;
- отличная стойкость к деформациям и трещинам.

Широкое распространение деревянных конструкций началось в XXI веке. Ранее конструкционный материал на основе древесины использовался в основном в строительстве малоэтажных зданий, однако сегодня он получил гораздо больший спектр применения, например в виде клееных большепролетных конструкций, которые отличаются многообразием форм, благодаря которым стало возможным реализовать новые идеи архитекторов и дизайнеров [9, 10, 16].

Однако, как и у любого материала, у клееной древесины есть не только преимущества, но и недостатки. Конструкции из клееной древесины в процессе эксплуатации могут подвергаться воздействию повышенной и пониженной температур, влаги, солнечной радиации, агрессивных сред. Влияние повышенной и пониженной температур, а также влияние неблагоприятных внешних факторов на кратковременную прочность клеедеревянных элементов широко исследовано отечественными и зарубежными учеными. Известно, что эти воздействия изменяют механические и физические свойства древесины [17]. В нормативной литературе [18] воздействие неблагоприятных физических факторов, а также слоистость конструкций учитывается снижающими коэффициентами. Длительные механические характеристики клееной древесины изучены недостаточно.

Именно поэтому вопрос долговечности клеёных большепролетных конструкций отталкивает многих экспертов в области строительства.

В данной главе представлены исследования влияния предварительной термической модификации и последующей высокочастотной плазменной

обработки на эксплуатационные свойства древесной клеёной конструкции, а именно деревянной клееной фермы.

Клееные деревянные фермы применяются в различных типах строительства: от жилых домов и общественных зданий до промышленных сооружений и спортивных комплексов. Использование таких конструкций позволяет значительно расширить возможности архитекторов и строителей, обеспечивая при этом высокую прочность и долговечность сооружений.

Предлагается следующий способ изготовления деревянной клееной фермы, включающей пояса и зигзагообразную решетку, соединяемые при помощи клея, отличающийся тем, что древесину предварительно подвергают термическому модифицированию, нарезке на бруски, строганию, фрезеровке для соединения «шип-паз», далее поверхность брусков подвергают высокочастотной плазменной обработке с режимными параметрами: расход газа 10 – 50 г/с, мощность разряда 2 кВт, давление в рабочей камере 19,3 – 20,1 Па, продолжительность обработки 10 мин, температура обработки 25 – 32 °С, плазмообразующий газ – воздух; с последующим сращиванием по длине и сборкой склеиванием в брус, состоящий не менее чем из четырех сегментов (рис. 5.4) таким образом, чтобы зоны сращивания располагались в шахматном порядке; часть получившихся брусков 1 распиливают на элементы под 45° таким образом, чтобы получить элементы трапецеидальной формы для создания зигзагообразной соединительной решетки, а оставшуюся часть используют для создания поясов двух видов; далее в поясах первого вида фрезеруют посадочные гнезда в форме параллелепипеда параллельного плоскости фрезерования и равного по площади двойному размеру торцов трапецеидальных элементов 2; в поясах второго вида фрезеруют посадочные гнезда в форме равносторонней трехгранной призмы 3, одна из граней совпадает с поверхностью пояса; далее все полученные элементы подвергаются плазменной обработке с последующим соединением трапецеидальных элементов в верхней и нижней части поясов в определенной последовательности путем склеивания и запрессовывания в двух взаимно

перпендикулярных плоскостях путем постепенного сжатия наружных граней несущих поясов с последующим нанесением огнебиозащитного состава.

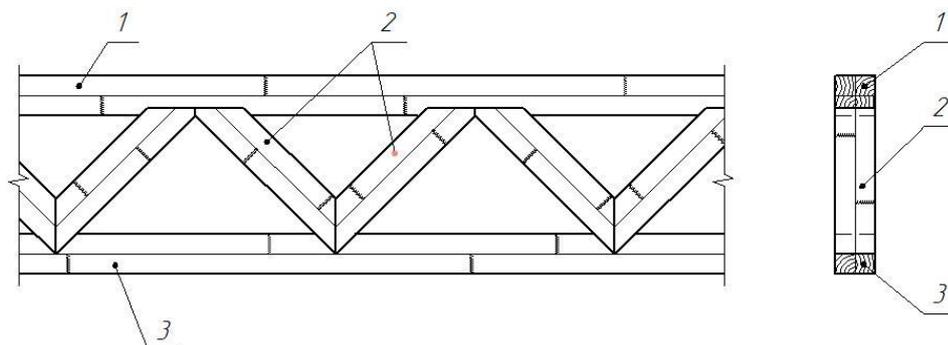


Рисунок 5.4 – Схема предлагаемой деревянной клееной фермы

Предлагаемый процесс обработки является технологически сложным и энергоёмким, что влияет на стоимость конечного продукта. Однако, несмотря на рост стоимости, двухступенчатая обработка предоставляет существенные преимущества, которые оправдывают инвестиции. К ним относятся:

- увеличение срока службы, так как повышение биостойкости и износостойкости древесины снижает затраты на ремонт и замену конструктивных элементов;
- снижение затрат на обслуживание, т.к. гидрофобные и износостойкие свойства поверхности уменьшают необходимость частых профилактических работ и защитных обработок;
- улучшение эстетических характеристик. Высокое качество поверхности и более устойчивое покрытие позволяют уменьшить затраты на декоративные и финишные работы;
- повышение надежности конструкций. Более высокая прочность и устойчивость клеёной древесины к механическим, химическим и биологическим воздействиям увеличивают долговечность сооружений и снижают риски, связанные с их безопасностью.

Именно поэтому для оценки экономической эффективности применения высокочастотной плазменной обработки можно использовать анализ затрат и выгод. Благодаря термической предобработке и последующей

высокочастотной плазменной обработке прогнозируется увеличение срока службы древесных конструкций, снижение эксплуатационных затрат и уменьшение частоты профилактических и ремонтных работ, рост и конкурентоспособности конечного продукта на рынке.

Для подтверждения вышеперечисленного была проведена экспериментальная оценка долговечности конструкций, связанная с влиянием температурно-влажностных воздействий на прочность образцов при поперечном изгибе, а также определена проникающая способность обработанной древесины.

Определение прочности на изгиб. Известно, что на прочностные свойства древесины влияет модуль упругости [124]. Именно поэтому были проведены эксперименты по изучению влияния параметров обработки на модуль упругости при изгибе клеёных конструкций перпендикулярно волокнам древесины.

Были подготовлены 18 образцов размерами 150x30x10 мм, которые в последующем подвергались различной обработке. Так к первой группе относятся 6 контрольных образцов, ко второй группе отнесли 6 образцов, подвергнутых термической модификации при 210 °С, к 3 группе – 6 образцов, подвергнутых предварительной термической модификации при 210 °С и последующей высокочастотной плазменной обработке в течение 10 минут. Все параметры обработки указаны в главе 3.

В результате были получены клеёные конструкции, составленные из трех слоёв древесины, склеенной между собой клеем на основе карбамидоформальдегидной смолы. После склеивания, образцы каждой группы были разделены на абсолютно сухие и увлажнённые. Увлажнение клеёных образцов происходило в эксикаторе с дистиллированной водой в течение 72 часов. Сушка происходила в вакуумно-сушильном шкафу при 103 °С в течение 24 часов. Эксперимент на изгиб проводился на испытательной машине. Образцы помещались на подложку с опорами, расстояние между которыми было 100 мм (рис. 5.5).

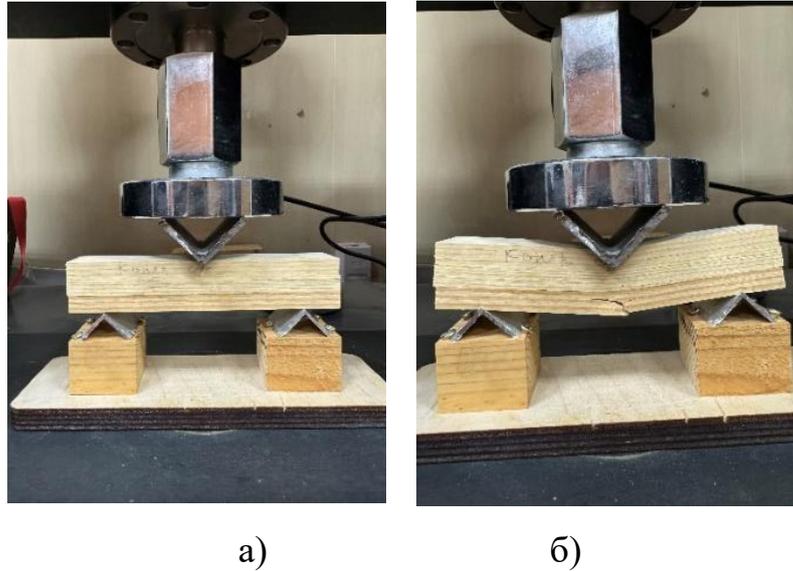


Рисунок 5.5 – Определение прочности на поперечный изгиб: а – образец до испытания; б – образец после испытания

Результаты эксперимента. Влияние параметров обработки на прочностные свойства клеёной деревянной конструкции представлено на рисунке 5.6.

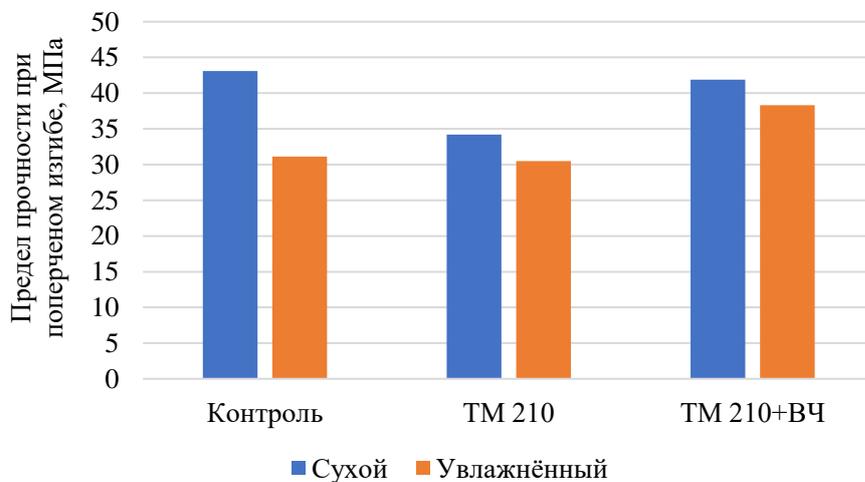


Рисунок 5.6 – Влияние параметров обработки на прочность при поперечном изгибе деревянной клеёной конструкции

Из графика, представленного на рисунке 5.6 видно, что наименьшую прочность имеют образцы, прошедшие только термическую модификацию. Это объясняется тем, что при воздействии на материал повышенных температур происходит разложение химического состава древесины, который

отвечает за прочностные характеристики. Добиться улучшения прочностных свойств позволяет высокочастотная плазменная обработка, т.к. за счёт сшивания полимерных цепей лигнина и целлюлозы в термически модифицированной древесине усиливается её структурная целостность и сопротивляемость механическим воздействиям, высокочастотная плазма может заполнять микротрещины и дефекты на поверхности древесины, что уменьшает концентрацию напряжений и предотвращает появление крупных трещин при изгибе. На рисунке 5.6 видно, что образцы, прошедшие предварительную термическую модификацию и последующую ВЧ-плазменную обработку, имеют наибольший предел прочности среди увлажненных образцов.

Исходя из данных рисунка 5.6 установили, что клееная конструкция из необработанной древесины при использовании в сухих условиях имеет наивысшие характеристики, однако увлажнение значительно снижает несущую способность конструкций и она становится сопоставимой с пределом прочности конструкции из клееных ТМ образцов. В тоже время двухступенчатая обработка позволяет повысить предел прочности на изгиб, даже увлажненной конструкции.

Таким образом предлагается для использования в сухих условиях балка на основе натуральной необработанной древесины, а для применения во влажных условиях и условиях перепада влажности балка на основе древесины, прошедшей двухступенчатую обработку.

Определение проникающей способности. Для определения эффективности процесса пропитки древесины огнезащитным составом были подготовлены бруски берёзы размерами 30x70x20 мм. Образцы подвергались предварительной обработке и распределены по способам обработки на 4 группы.

Первая группа представляла собой контрольные образцы необработанной древесины. Вторая группа древесных образцов была подвержена термомодифицированию (ТМ). Третья группа образцов была

подвержена высокочастотной низкотемпературной плазменной обработке в течении 20 мин. Четвёртая группа образцов прошла предварительную термическую модификацию и последующую высокочастотную низкотемпературную плазменную обработку (ВЧ+ТМ).

В качестве пропитывающего состава использован Neomid – пропитка водная, огнебиозащитная.

Анализ проникающей способности в древесину проводился по двум параметрам: пропиточному коэффициенту по поглощению и пропиточному коэффициенту по глубине проникновения огнезащитного состава.

Перед пропиткой образцы древесины вышеупомянутых групп маркировались и кондиционировались при температуре 20 °С и относительной влажности воздуха 65 % до достижения ими равновесной влажности. Далее образцы погружались в раствор с огнезащитным составом и выдерживались в течение 5 мин.

После этого образцы извлекались, досушивались и взвешивались. На основании изменения массы до и после пропитки составом определялся пропиточный коэффициент по поглощению защитного средства по уравнению:

$$K_1 = \frac{m_1 - m_0}{m_0}, \quad (5.6)$$

где m_0 – масса образца древесины до пропитки, г; m_1 – масса образца древесины после пропитки, г.

Далее образцы раскалывались вдоль волокон и определялась глубина проникновения защитного состава. Для измерения использовалась металлическая линейка с погрешностью измерения не более 0,5 мм. Для точности измерений глубины проникновения состава использовался цифровой микроскоп Digital Microscope 15 – 40mm с увеличением измерения от 50X до 100X.

За глубину проникновения защитного средства вдоль волокон принималось среднеарифметическое значение четырёх измерений. Пропиточный коэффициент по глубине проникновения защитного средства

определялся как отношение глубины проникновения к половине толщины образца (вследствие симметричности):

$$K_2 = \frac{h_{гд}}{h_0}, \quad (5.7)$$

где h_0 – половина толщины образца, мм; h_1 – глубина проникновения защитного состава, мм.

Необходимо отметить, что для оценки проникающей способности огнезащитного средства важное значение имеют пропиточные коэффициенты по поглощению, а не по глубине, поскольку образование насыщенного защитного слоя будет способствовать лучшей огнестойкости древесной поверхности.

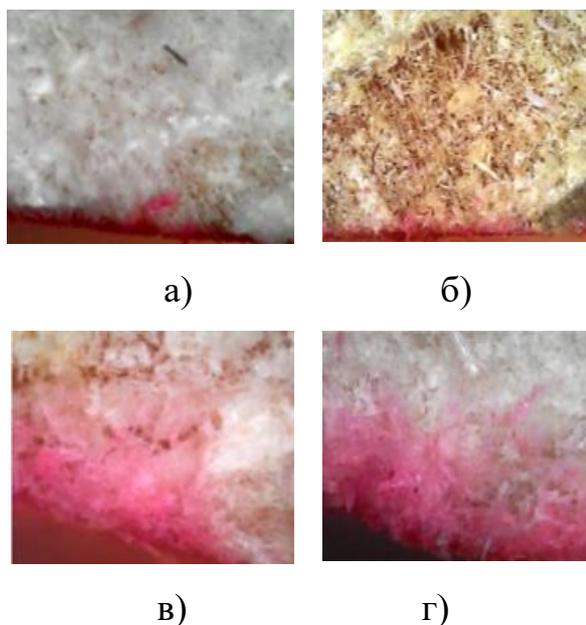
Итоговые результаты проведённых исследований в виде оценки относительной проникающей способности защитного средства представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Оценка относительной проникающей способности защитного средства для различных методов предварительной обработки древесины

№ группы	1	2	3	4
Метод обработки образцов	Контроль-ный	ТМ	ВЧ	ТМ+ВЧ
Пропиточный коэффициент по поглощению	0,41	0,57	0,81	0,93
Пропиточный коэффициент по глубине проникновения	0,51	0,64	0,94	0,97

Значения пропиточных коэффициентов по поглощению для исследуемых методов предварительной обработки древесины получены на основании изменения массы до и после пропитки составом.

Расчётные значения пропиточных коэффициентов по глубине проникновения огнезащитного состава получены по данным цифровой микроскопии, представленным на рисунке 5.7. Полученные изображения с увеличением в 50 крат, наглядно представляют глубину проникновения огнезащитного состава для различных способов предобработки поверхности древесных образцов.



*Рисунок 5.7 – Микрофотографии образцов массива древесины берёзы:
а – контрольный образец; б – образец после термической модификации;
в – ВЧ, г – ВЧ+ТМ*

Из таблицы 5.1 видно, что контрольный образец древесины обладает самой низкой впитывающей способностью. Образцы, прошедшие только термическую модификацию, имеют средние значения пропиточных коэффициентов как по поглощению, так и по глубине проникновения пропиточного состава. При термомодификации без доступа кислорода из дерева выделяется лишняя влага, увеличивается пористость, однако поверхность древесины становится гидрофобной и защитный состав заполняет поверхностные поры и не проникает в глубь материала.

Наилучшей проникающей способностью защитного средства обладают образцы, прошедшие предварительную термическую модификацию и последующую обработку высокочастотной низкотемпературной плазмой. Это объясняется тем, что химический состав древесины представляет собой неорганическую (1 %) и органическую составляющую (99 %) [1], а при модификации в потоке неравновесной низкотемпературной плазмы в среде воздуха происходит ионная обработка поверхности и окисление компонентов. Это приводит к развитию поверхности и открытию пор, в результате чего улучшается диффузия пропитывающего средства. Поэтому четвертая группа

образцов имеет самые высокие значения пропиточных коэффициентов как по поглощению, так и по глубине проникновения защитного состава.

Что касается образцов третьей группы, обработанных только плазмой, то можно сказать, что повышенные значения пропиточных коэффициентов объясняются схожими эффектами, как и для 4-ой группы образцов. Однако отсутствие термической обработки незначительно снижает проникающую способность состава и степень её поглощения.

По данным микроскопии образцов 3-ей (ВЧ) и 4-ой (ТМ+ВЧ) групп видно, что образуется насыщенный тонкий слой пропитывающего состава, который имеет большую толщину, чем образцы, подверженные только термической модификации (2-ая группа). Этим объясняется наилучшее значение пропиточного коэффициента по поглощению и значение коэффициента по глубине проникновения пропитывающей жидкости.

Поскольку в условиях повышенной влажности, обычная древесина впитывает влагу, создавая среду для биоразрушения и снижения прочности. Предварительная термическая обработка древесины позволяет удалить питательную среду для микроорганизмов, что позволяет повысить биостойкость и снизить вес конструкции. В результате высокочастотной плазменной обработки поверхности подготовленных склеиваемых брусков достигается наибольшая адгезионная активность клеящего слоя, тем самым повышаются прочностные характеристики бруса в конструкциях из несущих балок.

5.3 Анализ экономической эффективности внедрения высокочастотного плазменного и термического методов модифицирования древесины для производства композиционных материалов

В качестве примера композиционного материала на основе древесины, прошедшей предварительную термическую модификацию и последующую высокочастотную плазменную обработку, был рассмотрен клееный брус для

большепролетных конструкций. Оценка экономической эффективности повышения качества и долговечности его использования в результате предлагаемых технических решений проведена в сравнении с аналогичным брусом без термической модификации и плазменной обработки древесины, но с требуемыми мерами защиты в соответствии с ГОСТ.

При оценке эффективности таких материалов уделяется особое внимание долгосрочным параметрам, которые не всегда очевидны при первоначальной инвестиции, но приносят значительные выгоды в будущем.

Термическое модифицирование и обработка плазмой – дополнительные энергозатратные процессы, однако в перспективе они могут быть компенсированы гораздо более длительным сроком службы строительных конструкций. Экономическая целесообразность при этом может быть обусловлена снижением общих эксплуатационных издержек.

В связи с этим можно выделить следующие принципы экономической целесообразности использования большепролетных конструкций древесины, прошедшей предварительную термическую модификацию и последующую высокочастотную плазменную обработку.

1) Долговечность и снижение затрат на эксплуатацию:

– интервал между ремонтами (материалы, которые требуют меньше частых ремонтов, снижают затраты на эксплуатацию и техническое обслуживание в долгосрочной перспективе);

– продление срока службы конструкции (более долгий срок службы конструкции уменьшает необходимость в замене, что снижает затраты на новый материал и строительство).

2) Стабильность эксплуатационных характеристик:

– устойчивость к износу и воздействиям окружающей среды (материалы, устойчивые к коррозии, ультрафиолетовому излучению, влаге и механическим повреждениям, снижают эксплуатационные расходы);

– сохранение физических и механических свойств (высокое качество материалов, сохраняющих свои характеристики на протяжении длительного

времени, минимизирует необходимость в частом ремонте или замене).

3) Социальная и экономическая польза:

– долговечные объекты инфраструктуры (объекты, выполненные из долговечных материалов, способствуют стабильной экономике регионов, снижая необходимость в постоянных реконструкциях и улучшая общий уровень жизни);

– надежность и безопасность (высокая надежность долговечных строительных материалов повышает безопасность зданий и сооружений, что имеет ценность как для пользователей, так и для застройщиков).

Экономическая целесообразность принимаемых решений оценивалась в размере условно-годовой экономии издержек на эксплуатацию сравниваемых вариантов большепролетных конструкций.

Расчёт осуществлялся на условный 1 м³ клееного бруса (из сосны), используемого для большепролетной конструкции, а именно перекрытия здания размерами 20х24 м. Общий объем древесины в этом случае составит 29,376 м³.

Цена 1 м³ клеёного бруса необработанного (не термомодифицированного и не обработанного плазмой) принята 54000 руб. В следствии предварительной термической модификации и последующей высокочастотной плазменной обработки цена за 1 м³ клеёного бруса возрастает на 19000 рублей, таким образом стоимость обработанной (по предлагаемой технологии) древесины будет составлять 73000 руб/м³.

В результате плазменной обработки увеличивается срок эксплуатации клееного бруса, а, соответственно, и большепролетной конструкции с 20 до 40 лет. В связи с этим сокращение затрат на ремонт и техническое обслуживание обусловят экономию общих эксплуатационных издержек.

В расчётах принято для необработанного клееного бруса годовые расходы на техническое обслуживание составляют 5 % от стоимости 1 м³ бруса и 20 % на ремонт и замену частей. В проектном варианте 2 % издержек на техническое обслуживание и 10 % на ремонт и замену частей.

Таким образом, общие эксплуатационные издержки по содержанию и эксплуатации деревянной большепролетной конструкции составляют в случае с необработанной древесиной 25 %, а в случае с обработанной – 12 %.

Дополнительные капитальные вложения, необходимые для реализации технологии термомодифицирования и последующей плазменной обработки, составляют 4670000 рублей.

Оценка экономической целесообразности технических решений осуществлялась по стандартной методике, а основные результаты представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Сравнительный анализ технико-экономических показателей эксплуатации клееного бруса для большепролетной конструкции

Показатели	Ед. изм.	Значение	
		Необработанная древесина	Обработанная древесина
1. Технические показатели			
Габариты большепролетной конструкции (ферма)	м	24	24
Срок эксплуатации	лет	20	40
Максимальное влагопоглощение	%	27	16
Максимальная нагрузка: – в сухих условиях; – во влажных условиях	МПа	8,64 4,91	8,57 6,97
2. Экономические показатели			
Стоимость 1 м ³ клееного бруса	руб/м ³	54000	73000
Общие годовые эксплуатационные издержки:			
1.1 расходы на техническое обслуживание;	руб.	2700	1460
1.2 расходы на ремонт и замену частей (каждые 20 лет)		10800	7300
Годовая экономия за счет снижения эксплуатационных издержек	руб/ (год · м ³)	-	4740
Дополнительные затраты на обработку 1 м ³ древесины	руб/м ³	-	19000
Экономия на эксплуатационных издержках за 40 лет	руб.	-	189600
Чистая экономия за весь срок службы обработанного бруса	руб.	-	170600
Срок окупаемости дополнительных затрат на обработку древесины	год	-	4

Проведенный технико-экономический анализ подтвердил эффективность внедрения высокочастотной плазменной обработки термически модифицированной древесины для производства композиционных материалов, в частности, клееного бруса для большепролетных конструкций.

Представленные показатели свидетельствуют об улучшении технических характеристик клееного бруса как конструкционного материала в результате предлагаемых методов обработки. А именно, повышаются такие показатели, как влагостойкость, огнестойкость и максимальная нагрузка конструкции перекрытия из обработанного клееного бруса. Увеличение срока службы клееного бруса позволяет существенно сократить эксплуатационные издержки, связанные с техническим обслуживанием и ремонтом большепролетных деревянных конструкций. Это свидетельствует об экономической эффективности применяемых методов обработки древесины. Несмотря на более высокую стоимость 1 м^3 модифицированного бруса на первоначальном этапе, последующее сокращение расходов на всем этапе жизненного цикла приводит к существенной экономии средств. Экономия на эксплуатационных издержках за 40 лет составила более 189 000 рублей с каждого условного 1 м^3 клееного бруса. С учетом затрат на предварительную термическую модификацию и последующую высокочастотную плазменную обработку 1 м^3 бруса чистая экономия за весь срок службы составила свыше 170 000 руб. Таким образом, экономическая эффективность внедрения высокочастотной плазменной обработки термически модифицированного клееного бруса для производства большепролетных конструкций очевидна.

Полученные результаты могут быть аппроксимированы на конкретные объёмы древесного материала для перекрытий зданий промышленного и гражданского назначения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведения литературного анализа в области композиционных материалов на основе древесины было установлено, что в последние годы всё большую популярность находят процессы термомодифицирования древесины, поскольку позволяют значительно повысить ее качественные характеристики без использования химических средств защиты.

Также в последние годы активно ведутся исследования в области высокочастотной плазменной обработки различных материалов, в том числе и древесины.

Исходя из этого была разработана классификация методов обработки, в которой особое внимание уделяется физико-химическим способам.

В данной работе проведены исследования и разработаны способы модифицирования древесины для возможности ее дальнейшего использования в композиционных материалах с повышенными эксплуатационными характеристиками.

На основании результатов исследования влияния высокочастотной плазмы пониженного давления на древесину впервые показана возможность использования данного вида обработки для комплексного улучшения технологических характеристик древесного сырья при производстве композиционных материалов за счет модификации микро- и наноструктуры тела. По результатам исследований влияния высокотемпературной обработки на древесное сырье, доказана целесообразность использования данного вида обработки в производстве изделий с высокой добавленной стоимостью.

В ходе выполнения поставленных задач был достигнут ряд ключевых результатов, позволяющих существенно улучшить эксплуатационные характеристики древесных композиционных материалов, к ним относятся:

1. Доказано, что высокочастотная низкотемпературная плазменная обработка термически модифицированной древесины снижает краевой угол смачивания на 46 %, увеличивает коэффициент поглощения на 128,3 % и

глубину проникновения жидкости на 90,20 %.

2. Разработана математическая модель воздушно-плазменной обработки древесины, основанная на молекулярной динамике и данных ИК и рентгеновской спектроскопии, определяющая количество разрушаемых С-С связей, образующих новые функциональные группы, в зависимости от продолжительности воздействия, мощности разряда, плотности ионного тока, энергии разряда, энергии ионов и породы древесины.

3. Предложена двухстадийная обработка древесины с предварительной термической модификацией и последующей поверхностной плазменной обработкой. Определены оптимальные режимы двухступенчатой модификации древесины: на первой стадии термическая модификация конвективным методом при 210 °С, на второй – плазменная обработка при мощности 2 кВт, плотности ионного тока 0,83 А/м² в течение 10 минут, что снижает краевой угол смачивания в 1,85 раза.

4. Подтверждена эффективность плазменной обработки в производстве композитов: в древесно-полимерных композитах она повышает прочность при растяжении на 83,6 % и ударную вязкость на 123,8 %; в клееных изделиях, улучшает прочность при сдвиге по клеевым соединениям на 22,7 % и прочность на изгиб клееного бруса на 66,6 % по сравнению с контрольными образцами.

5. Установлено, что термическая модификация при 210 °С и плазменная обработка в течение 10 минут увеличивают акустическую константу древесины в 1,38 раза.

Дальнейшие перспективы развития предложенной технологии предварительной термической модификации и последующей высокочастотной низкотемпературной плазменной обработки растительного сырья видятся в разработке математической модели расчёта времени плазменной обработки таких составляющих древесины, как лигнин, гемицеллюлоза, а также внедрении данной технологии в производство других целлюлозосодержащих материалов.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

КДМ – композиционный древесный материал;

ВЧ – высокочастотный;

НТП – низкотемпературная плазма;

УФ – ультрафиолетовый;

КФС – карбаминоформальдегидная смола;

ФФС – фенолоформальдегидная смола;

ФРФ – фенолорезорциноформальдегидный;

ТМД – термомодифицированные древесные материалы;

ДПК – древесно-полимерный композит;

G – расход газа;

W_p – мощность разряда Вт;

τ – время, сек;

T – температура, °C;

m – масса, кг;

ρ – плотность, кг/м³;

V – объем, м³;

W – рабочая влажность, кг/кг;

u – количества молекул;

ε – порозность поверхности;

ц – содержание целлюлозы;

γ – количество C-C связей на поверхности, толщиной 1 нм;

N – количество частиц, бомбардирующих поверхность древесины;

J_i – плотность ионного тока;

h_u – вероятность попадания ионов в молекулу целлюлозы C-C связи;

η – доля содержания C-C связей в процессе ВЧ плазменной обработки;

W_{C-C} – энергия связей C-C; эВ;

W_i – энергия ионов, эВ.

ИНДЕКСЫ:

ср – среда;

воз – воздух;

цел – целлюлоза;

мат – материал;

дин – динамичный;

Г – газ;

пов – поверхность;

max – максимальный;

min – минимальный.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абдуллин, И.Ш. Высокочастотная плазменная обработка в динамическом вакууме капиллярно-пористых материалов. Теория и практика применения / И.Ш. Абдуллин, Л.Н. Абуталипова, В.С. Желтухин [и др.]; – Казань: Изд-во КГТУ, 2004. – 428 с.
2. Абдуллин, И.Ш. Высокочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях: теория и практика применения / И.Ш. Абдуллин, В.С. Желтухин, Н.Ф. Кашапов. – Казань: КГТУ, 2000. – 348 с.
3. Абдуллин, И.Ш. Модификация древесных опилок высокочастотным разрядом пониженного давления для создания древесно-композиционных материалов / И.Ш. Абдуллин, И.Х. Аминов, Л.И. Аминов // Вестник Казанского технологического университета. – 2002. – № 1- 2. – С. 63-68.
4. Агеева, Т.С. Влияние модификации шпона эластомерами на конструкционную надежность клеевых соединений / Т.С. Агеева, Ю.Б. Левинский // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – №2. – С. 150-156.
5. Адлер, Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. -М.: Наука, 1976. – 280с.
6. Азаров, В.И. Полимеры в производстве древесных материалов / В.И. Азаров, В.Е. Цветков. – 2-е изд. – М.: МГУЛ, 2006. – 236 с.
7. Александров, А.Ф. Исследование возможности модификации поверхности полимеров при их обработке в разряде при атмосферном давлении / А.Ф. Александров, Г.Э. Бугров, К.В. Вавилин // Материалы X Всемирной научн. конф, по физике газового разряда. – Рязань, 2000. – С.193-195.
8. Алексеев, А.Г. Эластичные магнитные материалы / А.Г. Алексеев, А.Е. Корнев. – Л.: Химия, 1976. – 200 с.

9. Аминов, И.Х. Использование древесных наполнителей для изготовления композиционных материалов / И.Х. Аминов, Л.И. Аминов, Р.Г. Сафин // Перспективы развития лесного и строительного комплексов, подготовки инженерных и научных кадров на пороге XXI века: сб. тр. междунар. науч.-техн. конф. – Брянск, 2000. – С. 121-124.

10. Аминов, Л.И. Нетрадиционные способы подготовки древесных наполнителей для изготовления композиционных материалов / Л.И. Аминов, И.Х. Аминов, Р.Г. Сафин // Композиционные материалы в авиастроении и народном хозяйстве: сб. тр. междунар. науч.-техн. конф. – Казань, 2001. – С. 34-40.

11. Анализ рынка карбамидоформальдегидных смол в России: отчет АКПР по объему производства КФС. – М., 2008. – 99 с.

12. Ананьин, П.И. Высокотемпературная сушка древесины / П.И. Ананьин, В.Н. Петрин. – М.: Гослесбумиздат, 1963. – 127 с.

13. Анисимов, М.В. Цеолитный наполнитель, активированный в электромагнитных полях, для производства фанеры / М.В. Анисимов // Лесотехнический журнал. – 2013. – №4. – С. 94 – 102.

14. Анохин, А.Е. Новый подход к оценке производства и качества карбамидных смол / А.Е. Анохин, З.А. Чебоксарова // Деревообраб. пром-сть. – 1992. – №2. – С. 12-16.

15. Анохин, А.Е. Пути снижения токсичности древесностружечных плит и мебели: обзор, информ. / А.Е. Анохин. – М.: ВНИПИЭИлеспром, 1991. – 72 с.

16. Арболит / Г.А. Бужевич. – М.: Изд-во МЛТИ, 1968. – 116 с.

17. Ахметова, Д.А. Термомодификация древесины при кондуктивном подводе тепла в герметичных условиях / Д.А. Ахметова, Н.Ф. Тимербаев, Д.Ф. Зиатдинова // Известия ВУЗов сер. «Химия и химическая технология». – 2008. – Т. 51. – Вып. 7. – С. 76-78.

18. Батаев, А.А. Композиционные материалы: строение, получение, применение / А.А. Батаев, В.А. Батаев. – М.: Изд. Логос, 2006. – 398 с.

19. Белякова, Е.А. Термомодифицирование твердых пород древесины в жидкостях: дис. ... канд. техн, наук / Е.А. Белякова. – Казань, 2012. – 162 с.
20. Берлин, А.А. Основы адгезии полимеров / А.А. Берлин, В.Е. Басин. – М.: Химия, 1969. – 320 с.
21. Бокщанин, Ю.Р. Обработка и применение древесины лиственницы / Ю.Р. Бокщанин. – М.: Лесная пром-сть, 1973. – 182 с.
22. Бурындин, В.Г. Экологически безопасные древесные композиционные материалы с карбамидными связующими: дис. ... д-ра техн, наук, / В.Г. Бурындин. – Екатеринбург, 2000. – 259 с.
23. Бярдоров Н. Влияние некоторых факторов на акустические свойства древесины // Вестник МГУЛ – Лесной вестник, 2013. – №3 (95). – С. 112-115.
24. Васечкин, Ю.В. Технология и оборудование для производства фанеры / Ю.В. Васечкин. – М.: Лесная промышленность, 1983. – 310 с.
25. Васильев, В.В. Повышение качества карбамидоформальдегидных смол и связующих для ДСП / В.В. Васильев, В.В. Сысоев, С.Л. Кривошеев // Дрсвообраб. пром-сть. – 2008. – №6. – С. 22-25.
26. Вдовин В.М. Конструкции из дерева и пластмасс / В.М. Вдовин. – Ростов н/д: Феникс, 2007. – 344 с.
27. Виды фанеры [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://domremstroy.ru/derevo/drev39.html>.
28. Владимирова, Е.Е. Технология производства заготовок из термически модифицированной древесины: дис. ... канд. техн. наук. / Е.Е. Владимирова. – Москва, 2012. – 178 с.
29. Вознесенский, Э.Ф. Влияние плазменной обработки на качество проведения процессов выработки натуральной кожи /Э.Ф. Вознесенский, А.Ф. Дресвянников, А.М. Мухаметшин // Вестник Казанского технологического университета. – № 2. – 2005. – С. 269-273.
30. Волков А.В. Справочник фанерщика /. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. – 486 с.

31. Волынский, В.П. Технология клееных материалов: учебное пособие для вузов. / В.Н. Волынский. – Архангельск: Изд-во Арханг. гос. техн. ун-та, 2003. – 280 с.
32. Волынский, В.Н. Технология клееных материалов / В.Н. Волынский. – М.: Профи, 2009. – 392 с.
33. Высоцкий, А.В. О получении экологически чистых смол и клеев на их основе с использованием алюмосиликатов в производстве фанеры, ДВП, ДСП / А.В. Высоцкий // Фундаментальные и прикладные проблемы окружающей среды: сб. тр. междунар. конф. – Томск, 1995. – С. 39-41.
34. Галяветдинов, Н.Р. Способ и устройство для предварительной подготовки древесного наполнителя в производстве древесно-полимерного композиционного материала / Н.Р. Галяветдинов, Р.Р. Сафин // Современные проблемы и перспективы рационального лесопользования в условиях рынка: сб. тр. междунар. науч.-техн. конф. – Санкт-Петербург, 2011. – С. 165-168.
35. Гамова, И.А. Теплоизоляционные материалы на основе древесных опилок и высокозольного сапропеля / И.А. Гамова, С.Д. Каменков // Деревообработ. пром-сть. – 2000. – №5. – С. 15-16.
36. Гашо, Е.Г. Три порога энергоэффективности / Е.Г. Гашо // Энергия, экономика, техника, экология. – 2009. – № 3. – С. 16-20.
37. Гильман, А.Б. Воздействие низкотемпературной плазмы как эффективный метод модификации поверхности полимерных материалов / А.Б. Гильман // Химия высоких энергий. – 2003. – Т. 37, № 1. – С. 20–26.
38. Глазков, С.С. Модификация карбамидоформальдегидных смол латексами / С.С. Глазков, В.С. Болдырев // Деревообработ. пром-сть. – 1997. – № 4. – С. 14-16.
39. Голант, В.Е. Сверхвысокочастотные методы исследования плазмы / В.Е. Голант. – М.: Наука, 1968. – 327 с.
40. ГОСТ 11262-80. Пластмассы. Метод испытания на растяжение. - М.: Изд-во стандартов, 1973. – 7 с.
41. ГОСТ 11645-2021 Пластмассы. Методы определения показателя

текучести расплава термопластов – М.: Изд-во стандартов, 2021. – 30с.

42. ГОСТ 14231-88 Смолы карбамидоформальдегидные – М.: Изд-во стандартов, 1989. – 15с.

43. ГОСТ 14231-88. Смолы карбамидоформальдегидные. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1989. – 7 с.

44. ГОСТ 15613.2-77. Древесина слоистая клееная. Методы определения предела прочности клеевого соединения при раскалывании. – М.: Изд-во стандартов, 1978. – 7 с.

45. ГОСТ 16337-77 Полиэтилен высокого давления – М.: Изд-во стандартов, 2005. – 38с.

46. ГОСТ 16483.0-89. Древесина. Общие требования к физикомеханическим испытаниям. – М.: Изд-во стандартов, 1989. – 11 с.

47. ГОСТ 16483.14-72. Древесина. Методы определения на разбухание. - М.: Изд-во стандартов, 1985. – 7 с.

48. ГОСТ 16483.15-72. Древесина. Методы определения водопроницаемости. – М.: Изд-во стандартов, 1974. – 4с.

49. ГОСТ 16483.19-72. Древесина. Метод определения влагопоглощения. – М.: Изд-во стандартов, 1974. – 11 с.

50. ГОСТ 16704-71. Смолы феноло-формальдегидные. Методы определения свободного формальдегида. – М.: Изд-во стандартов, 1972. – 10 с.

51. ГОСТ 19222-84. Арболит и изделия из него. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 20 с.

52. ГОСТ 20907-75. Смолы фенолоформальдегидные жидкие. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1976. – 8 с.

53. ГОСТ 25336-82. Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры. – М.: Изд-во стандартов, 1984. – 104 с.

54. ГОСТ 27678-88. Плиты древесностружечные и фанера. Перфораторный метод определения содержания формальдегида. – М.: Изд-во

стандартов, 2006. – 12 с.

55. ГОСТ 28237-89. Камеры неинжекционного типа для получения постоянной относительной влажности. – М.: Изд-во стандартов, 2006. – 12 с.

56. ГОСТ 30535-97. Клеи полимерные. Номенклатура показателей. – М.: Изд-во стандартов, 1998. – 11 с.

57. ГОСТ 33120-2014 Конструкции деревянные клееные. Методы определения прочности клеевых соединений – М.: Изд-во стандартов, 2015. – 20 с.

58. ГОСТ 3916.1-96. Фанера общего назначения с наружными слоями из шпона лиственных пород. – М.: Изд-во стандартов, 1997. – 18 с.

59. ГОСТ 3916.1-96. Фанера общего назначения с наружными слоями из шпона лиственных пород. Технические условия. – Взамен ГОСТ 3916.1-89; введ. 1998-01-01. – М.: Стандартиформ, 2008. – 17 с.

60. ГОСТ 3916.2-96. Фанера общего назначения с наружными слоями из шпона хвойных пород. – М.: Изд-во стандартов, 1997. – 18 с.

61. ГОСТ 3916.2-96. Фанера общего назначения с наружными слоями из шпона хвойных пород. Технические условия. – Взамен ГОСТ 3916.2-89; введ. 1998-01-01. – М.: Издательство стандартов, 1997. – 36 с.

62. ГОСТ 4648-71. Пластмассы. Метод испытания на статически изгиб. – М.: Изд-во стандартов, 1983. – 14 с.

63. ГОСТ 4651-82. Пластмассы. Метод испытания на сжатие. – М.: Изд-во стандартов, 1973. – 7 с.

64. ГОСТ 9620-94 Древесина. Метод определения плотности – М.: Изд-во стандартов, 1985. – 7с.

65. ГОСТ 9621-72. Древесина слоистая клееная. Методы определения физических свойств. – М.: Изд-во стандартов, 1973. – 7 с.

66. ГОСТ 9622-87. Древесина слоистая клееная. Методы определения предела прочности и модуля упругости при растяжении. – М.: Изд-во стандартов, 1998. – 7 с.

67. ГОСТ 9623-87. Древесина слоистая клееная. Методы определения

предела прочности и модуля упругости при сжатии. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 7 с.

68. ГОСТ 9625-87. Древесина слоистая клееная. Методы определения предела прочности и модуля упругости при статическом изгибе. – М.: Изд-во стандартов, 1998. – 7 с.

69. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1970. – 408 с.

70. Груздев, В.А. Приближенное решение задачи о стационарном индуцированном высокочастотном разряде в замкнутом объеме / В.А. Груздев, Р.Е. Ровинский, А.П. Соболев // Журнал прикладной механики и технической физики. – 1968. – № 3. – С. 197-199.

71. Дебройн, Н. Адгезия. Клеи, цементы, припои / Н. Дебройн, Р. Гувинк; пер. с англ. – М.: Изд-во иностр. литер., 1976. – 483 с.

72. Доронин, Ю.Г. Синтетические смолы в деревообработке / Ю.Г. Доронин, М.М. Свиткина, С.Н. Мирошниченко. – М.: Лесная промышленность, 1979. – 208 с.

73. Ермолаев, Б.В. Повышение атмосферостойкости плитных материалов для заводского домостроения: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Б.В. Ермолаев. – Л, 1986. – 16 с.

74. Желтухин В.С., Абдуллин И.Ш., Лазарев Е.Н., Physical basis of material modification by radio-frequency discharge at low pressure / X Международная конференция по физике плазмы и плазменным технологиям РРРТ-10. – 2022. С.147-159.

75. Захаров, Л.Н. Техника безопасности в химических лабораториях / Л.Н. Захаров. – Л.: Химия, 1985. – 182 с.

76. Зиятдинов, Р.Р. Влагостойкие клееные материалы на основе модифицированного древесного сырья / Р.Р. Зиятдинов, Р.Р. Хасаншин, Д.Р. Хазиева, К.Р. Кузнецов // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – № 19. – С. 142-144.

77. Зиятдинов, Р.Р. Разработка технологии создания влагостойкой

фанеры / Р.Р. Зиятдинов, Р.Р. Сафин, Р.Р. Хасаншин, А.Р. Зиятдинова // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – №. 20. – С. 64-66.

78. Зиятдинов, Р.Р. Термомодифицирование шпона в производстве влагостойких клееных материалов / Р.Р. Зиятдинов, Р.Р. Хасаншин, Р.Р. Сафин // Деревообраб. пром-сть. – 2013. – № 3. – С. 14-16.

79. Карпинос, Д.М. Композиционные материалы: справочник / Д.М. Карпинос. – Киев: Наукова думка, 1985. – 588 с.

80. Кириллов, А.Н. Технология фанерного производства / А.Н. Кириллов, Е.И. Карасев. – М.: Лесная промышленность, 1974. – 312 с.

81. Киселева, О.А. Повышение долговечности и водостойкости древесины / О.А. Киселева, В.П. Ярцев // Лесной вестник. – 2007. – №4. – С. 84 -86.

82. Кондратьев, В.П. Синтетические клеи для древесных материалов / В.П. Кондратьев, В.И. Кондращенко. – М.: Научный мир, 2004. – 520 с.

83. Куликов, В.А. Технология клееных материалов и плит / В.А. Куликов, А.Б. Чубов. – М.: Лесная промышленность, 1984. – 234 с.

84. Кутепов, А.М. Плазменное модифицирование текстильных материалов: перспективы и проблемы / А.М. Кутепов, А.Г. Захаров, А.И. Максимов, В.А. Титов. – Российский химический журнал. – 2002. – Т. 46, №1. – С. 103-115.

85. Лукин В.Г. Формирование защитно-декоративных покрытий резонансных дек деревянных музыкальных инструментов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – СПб, 1998. – 21 с.

86. Материалы VII Международная конференция предприятий фанерной промышленности. Тезисы и доклады. ООО «ЦНИИФ». – С-Пб., 2013. – 316 с.

87. Меркелов, В. М. Технология деревообрабатывающих производств / В.М. Меркелов, А.Н. Заикин. – Брянск: БГИТА, 2010. – 209 с.

88. Меркушев, И.М. Технология деревообработки / И.М. Меркушев. –

М.: МГУЛ, 2004. – 535 с.

89. Мозговой, Н.В. Прочность клеевых соединений древесины на основе электрообработанных клеев / Н.В. Мозговой // Научный журнал КубГАУ. – 2012. – №75 (01). – С. 426-436.

90. Пищик И.И. К вопросу использования длительно выдержанной древесины в музыкальных инструментах // Вестник МГУЛ – Лесной вестник. – 2012. – №3 (86). – С. 115-119.

91. Попов, В.М. Влияние времени обработки клея в магнитном поле и температуры на прочность клеевых соединений древесины / В.М. Попов // Научный журнал КубГАУ. – 2012. – № 75 (01). – С. 1034-1043.

92. Попов, В.М. Интенсивная технология получения клееной древесины повышенной прочности / В.М. Попов, А.В. Иванов // Лесной вестник. – 2007. – № 4. – С. 89-91.

93. Рапапорт Д.К. Искусство молекулярной динамики / Д.К. Рапапорт. – Ижевск: НИЦ «РХД». – 2012. – 632 с.

94. Севастьянов, К.Ф. Интенсификация процесса склеивания древесины / К.Ф. Севастьянов. – М.: Лесная промышленность, 1976. – 144 с.

95. Сергеева, Е.А. Влияние низкотемпературной плазмы на физико-механические свойства высокомолекулярных полиэтиленовых волокон / Е.А. Сергеева, С.В. Илюшина // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. – 2011. – Т. 12, № 2. – С. 14-16.

96. Справочник по производству древесностружечных плит / И.А. Отлев. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Лесная промышленность, 1990. – 384 с.

97. Справочник фанерщика / А.В. Волков. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. – 486 с.

98. Стородубцева, Т.Н. Улучшение адгезии в системе полиэтилентерефталат – древесина / Т. Н. Стородубцева, А. А. Аксомитный // Лесотехнический журнал. – 2015. – № 4. – С. 169-176.

99. Сузюмов, А.В. Прогнозирование работоспособности фанеры в

ограждающих и несущих строительных конструкциях: дис. ...маг. техн. наук / А.В. Сузюмов. – Тамбов, 2005. – 99 с.

100. Торшин, С.И. Консервирование древесины / С.Н. Горшин. – М.: Лесная пром-сть, 1977. – 55 с.

101. Угрюмов, С.А. Кинетика разбухания и водопоглощения древесностружечных плит с водоотталкивающей добавкой / С.А. Угрюмов, Е.А. Боровков, А. Б. Щербаков // Вестник КГТУ: периодический научный журнал. – Кострома: КГТУ, 2004. – №9. – С. 99 – 101.

102. Федюков, В.И. Ель резонансная: отбор на корню, выращивание, сертификация: научное издание / В.И. Федюков. – Йошкар-Ола: МарГТУ, 1998. – 204 с.

103. Хрулев, В.М. Прочность клеевых соединений / В.М. Хрулев. – М.: Стройиздат., 1973. – 84 с.

104. Цветков, В.Е. Оценка работы адгезии модифицированного фенолформальдегидного олигомера / В.Е. Цветков, С.А. Угрюмов // Лесной вестник. – 2009. – №4. – С. 127-129.

105. Шамаев, В.А. Исследование склеивания фанеры с применением нанокристаллической целлюлозы / В.А. Шамаев, Е.М. Разиньков, Т.Л. Ищенко [и др.] // Лесотехнический журнал. – 2014. – № 1. – С. 151-155.

106. Шамаев, В.А. Получение модифицированной древесины химико-механическим способом и исследование ее свойств / В.А. Шамаев // Лесотехнический журнал. – 2015. – № 4. – С. 177 – 187.

107. Callum, A.S.H. Wood Modification-Chemical, Thermal and Other Processes / A.S.H. Callum. – Chichester: John Wiley & Sons, 2006. – 260 p.

108. Calvini, P. FTIR – Deconvolution Spectra of Paper Documents / P. Calvini, A. Goassini // Restaurator. – 2002. – V. 23. – № 1. – P. 48-66.

109. Ebnesajjad, S. Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding / S. Ebnesajjad. – Amsterdam: William Andrew, 2014. – 337 p.

110. Gindl M, Reiterer A, Sinn G, Stanzl-Tschegg SE Effects of surface on wettability, surface chemistry, and adhesion of wood. Holz Roh Werkst 62. – 2004.

pp. 273-280.

111. Goli, Giacomo Physical-mechanical properties and bonding quality of heat treated poplar (I-214b clone) and ceiba plywood / Giacomo Goli, Corrado Cremonini, Francesco Negro et al. // *iForest*. – 2014. – Vol. 8. – P. 687-692.

112. Hosseinaei O, Wang S, Rials T, Xing C, Taylor A, Kelley S. Effect of hemicellulose extraction on physical and mechanical properties and mold susceptibility of flakeboard. *Forest Prod J* 61(1). – 2011. pp. 31-37.

113. Kowalik, M. Atomistic Scale Analysis of the Carbonization Process for C/H/O/N-Based Polymers with the ReaxFF Reactive Force Field / M. Kowalik, C. Ashraf, B. Damirchi, D. Akbarian, S. Rajabpour, and A.C.T. van Duin // *J. Phys. Chem. B*. – 2019. – 123 (25). – P. 5357-5367.

114. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator – URL: <http://lammps.sandia.gov/>.

115. Lojewska, J. Cellulose oxidative and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach / J. Lojewska, P. Miskowiec, T. Lojewski, L.M. Proniewicz // *Polymer Degradation and Stability*. – 2005. – V. 88, № 3. – P. 512-520.

116. Lojewska, J. Kinetic Approach to Degradation of Paper. In situ FTIR Transmission Studies on Hydrolysis and Oxidation / J. Lojewska, A. Lubanska, T. Lojesewski, P. Miskowiec, L.M. Proniewicz // *Preservation Science*. – V. 2 – 2005. – P. 1-12.

117. Mohebbi B., Ilbeighi F. Physical and mechanical properties of hydrothermally modified Medium Density Fiberboard (MDF); The. International Panel Products Symposium. – 2007 – P. 341-348.

118. Park, Byung-Dae Dynamic Mechanical Analysis of Urea-Formaldehyde Resin Adhesives with Different Formaldehyde-to-Urea Molar Ratios // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2008. – Vol. 108. – P. 2045-2051.

119. Paul W, Ohlmeyer M, Leithoff H, Boonstra MJ, Pizzi A Optimising the properties of OSB by a one-step heat pre-treatment process. *Holz Roh Werkst* 64. – 2006. – pp. 227-234.

120. Plimpton, S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular

Dynamics / S. Plimpton // J Comp Phys, 1995. – V. 117, № 1. – P. 1-19.

121. Schwar H., Schlegel H. Metalek – leben und Claseserverstarkte Kunststoffe in der Technik. 3Aufl / Berlun, VEB VerlaqTechnin, 1964. – 225 c.

122. Sekino N, Inouse M, Irle M, Adcock T The mechanisms behind the improved dimensional stability of parti-cleboards made from steam-pretreated particles. Holzforschung 53. 1999. – Pp. 435-440.

123. Sharnina, L.V. Low-temperature plasma as the basis for creation of modern textile chemical technologies / L.V. Sharnina // Fibre Chemistry. – 2004. – V. 36, № 6. – Pp. 431–436.

124. Stanciu, M., Gall, R., Orbok, Z., Stan, T. Acoustic and elastic properties of wood used for musical instruments. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2022. 012059. DOI. 10.1088/1757-899X/1262/1/012059.

125. Timoshina, Y.A. Model of the interaction of reactive gases with polymer materials in low-pressure radio-frequency plasma / Y.A. Timoshina, E.F. Voznesensky, A.I. Teptina, Y.O. Zhelonkin // High Energy Chemistry. – 2023. – V. 57, № 1. – Pp. 234-237.

126. Timoshina, Y.A. Plasmachemical modification of polymeric materials / Y.A. Timoshina, E.F. Voznesensky, A.I. Teptina, Y.O. Zhelonkin // High Energy Chemistry. – 2023. – V. 57, № 1. – Pp. 256-259.

127. Westin M, Larsson-Brelid P, Segerholm BK, van den Oever M Wood plastic composites from modified wood, part 3. Duradility in laboratory decay tests. Document No. IRG/WP 08-40423. In: The international research group on wood protection, section 4 processes and properties, 39th annual meeting, Istanbul, Turkey, 25-29 May. 2008.

128. Yildiz S, Gezer D, Yildiz U. Mechanical and chemical behaviour of spruce wood modified by heat. – Build Environ 41. – 2006– P. 1762-1766.

ПРИЛОЖЕНИЯ

**Результаты расчёта математической модели времени обработки
высокочастотной низкотемпературной плазмой термически
модифицированной древесины**

В результате молекулярной динамики и рентгеновской спектроскопии предложена математическая модель расчёта необходимого времени обработки высокочастотной низкотемпературной плазмой, основанная на определении времени, необходимого для разрыва С-С связей.

С целью формализации процесса обработки глубина проникновения плазмы принята за 1 нм.

Первым шагом определяем количество молекул целлюлозы в нанослое (ν) по формуле 2.7, которое зависит от породы древесины, в частности её порозности и процентного содержания целлюлозы.

Молекулярная масса целлюлозы составляет примерно 162 г/моль.

Для определения количества молекул (ν) целлюлозы на площади поверхности $S_{\text{мат}}$, необходимо рассчитать массу целлюлозы ($m_{\text{цел}}$), (на поверхности 1 м², толщиной 1 нм). Для этого необходимы следующие параметры: плотность целлюлозы, её молекулярная масса (M_r), количество молекул (n). Плотность целлюлозы ≈ 1.5 г/см³. Масса целлюлозы на площади поверхности $S_{\text{мат}}$ и толщине 1 нм будет равна $1,5 \cdot 10^{-3}$ г/м².

Тогда количество молекул целлюлозы (при условии, что $M_r = 162$ г/моль) на площади поверхности $S_{\text{мат}}$ и толщине 1 нм, будет равно:

$$\nu = \frac{1,5 \cdot 10^{-3}}{162 \cdot 1500} \cdot 0,3 \cdot 0,4 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 4,46 \cdot 10^{14}.$$

Зная количество молекул, определяем количество С-С связей на поверхности глубиной 1 нм по формуле 2.8, получим:

$$\gamma = 2676 \cdot 10^{15}.$$

Для расчета количества разорвавшихся связей, необходимо рассчитать

количество бомбардируемых поверхность древесины частиц (Н) при плазменной обработке по формуле 2.10, которая зависит от плотность ионного тока, поступающего на материал (J_i), определяющейся по уравнению 2.9.

Мощность разряда опытно-промышленной ВЧ-плазменной установки равна 2 кВт, поэтому, из графика (рис. 2.10) и уравнения (2.9) получим, что плотность ионного тока составляет $0,83 \text{ А/м}^2$.

Получим, что $H = 5,1168 \cdot 10^{18}$.

Далее определяется количество разорвавшихся С-С связей (dy) в единицу времени по формуле 2.11, которая зависит от энергии связи, энергии ионов, рассчитанных по уравнению 2.5, количества бомбардирующих частиц и вероятности попадания, рассчитанной по уравнению 2.12 и равной $h\nu = 222,3 \cdot 10^{-3}$, получим:

$$\frac{dy}{d\tau} = \frac{75 \cdot 5,1168 \cdot 10^{18}}{285} \cdot 222,3 \cdot 10^{-3} \cdot = 299,3 \cdot 10^{15}.$$

Количество оставшихся С-С связей рассчитаем по формуле 2.13, методика численных расчётов и их результаты представлены на рисунках П.1 и П.2 соответственно.

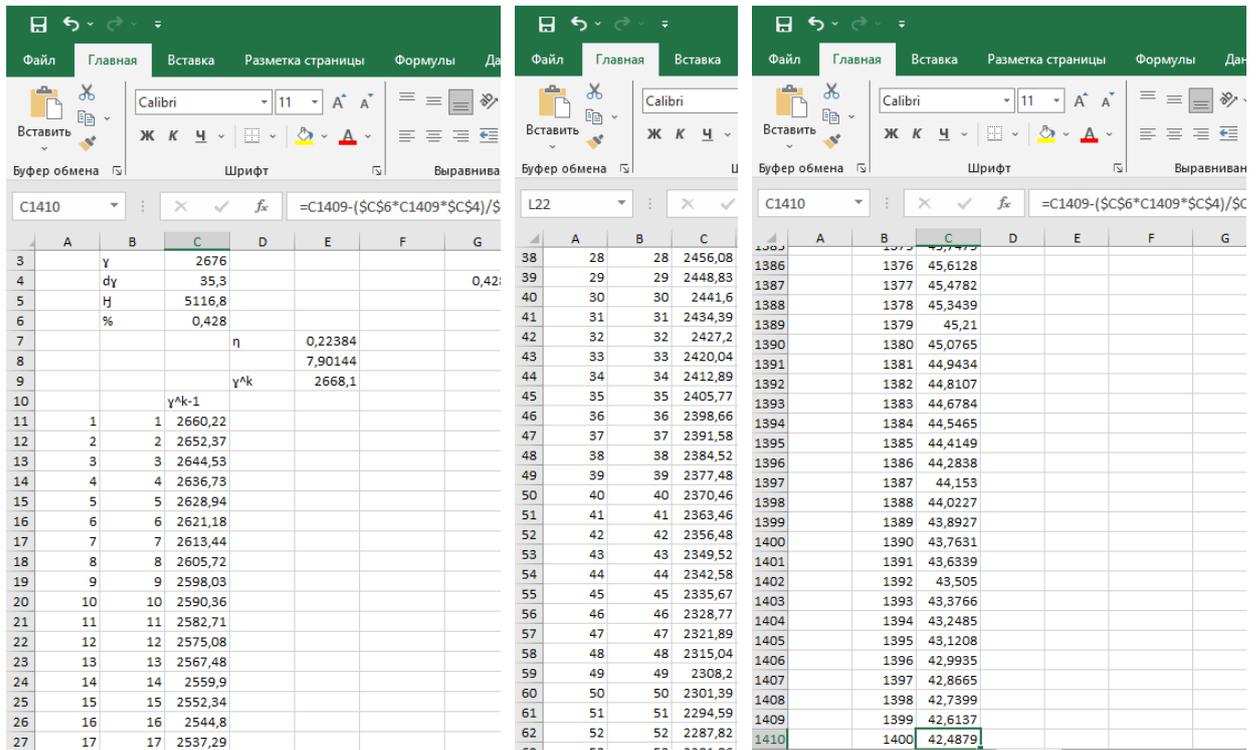


Рисунок П.1– Расчёт математической модели в Excel

На рисунке приведена графическая зависимость влияния времени высокочастотной низкотемпературной плазменной обработки на количество оставшихся С-С связей.

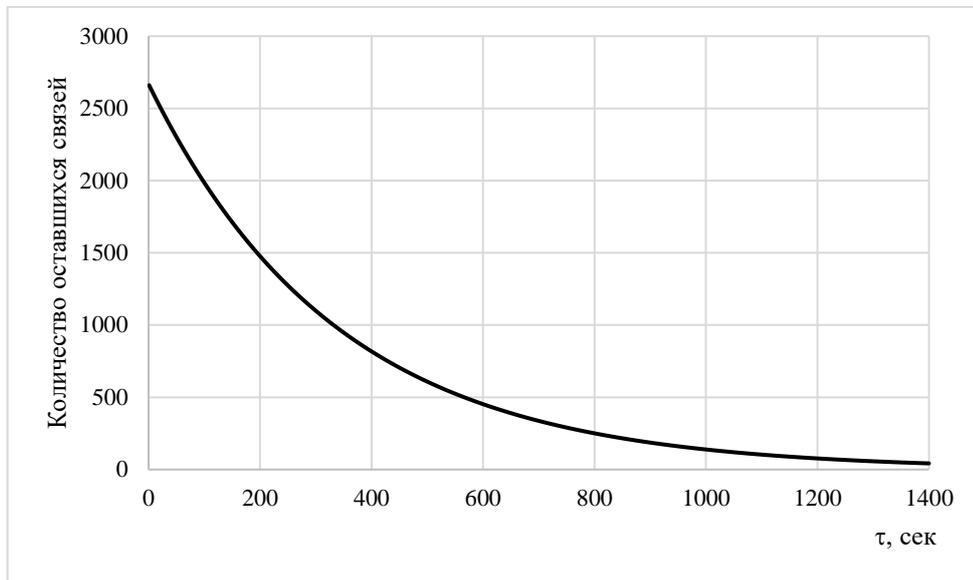
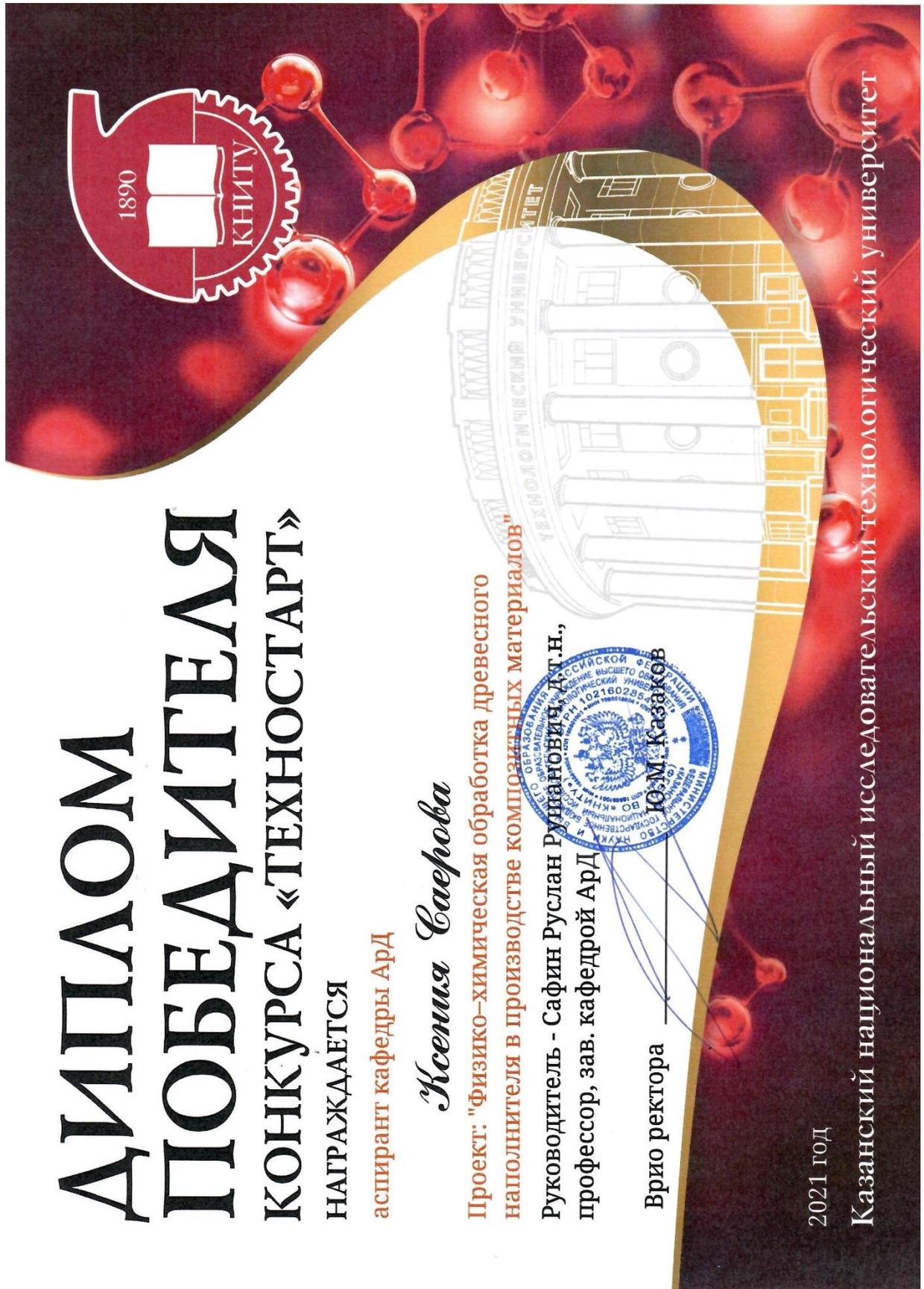


Рисунок П.2 – Результат численных расчётов математической модели

Диплом конкурса научных работ «ТехноСтарт»



Диплом конкурса «50 инновационных идей для Республики Татарстан»



ДИПЛОМ

50 ЛУЧШИХ ИННОВАЦИОННЫХ ИДЕЙ ДЛЯ РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН
НОМИНАЦИЯ «СТАРТ ИННОВАЦИЙ»

НАГРАЖДАЕТСЯ

Саерова Ксения Вячеславовна

ПО ПРОЕКТУ

Разработка технологии производства древесно-полимерного композита, обладающего
повышенными эксплуатационными характеристиками

Премьер-министр
Республики Татарстан

А.В. Песошин

КАЗАНЬ 2023

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

«УТВЕРЖДАЮ»
 Директор
 ООО «НПП «ТермоДревПром»
 /П.А. Кайнов
 «03» июля 2024 г.



АКТ ПРИНЯТИЯ К ВНЕДРЕНИЮ

технологии производства клееной большепролетной балки на основе древесины, прошедшей предварительную термическую модификацию и последующую высокочастотную плазменную обработку

Комиссия в составе представителей ООО «НПП «ТермоДревПром»» директора Кайнова П.А. и главного инженера Сычева А.А. с одной стороны и представителей ФГБОУ ВО «КНИТУ» д.т.н, профессора Сафина Р.Р., к.т.н, доцента Мухаметзянова Ш.Р. и ассистента Саеровой К.В. с другой стороны, составила настоящий акт о том, что на ООО «НПП «ТермоДревПром»» принята к внедрению технология производства клееной большепролетной балки на основе древесины, прошедшей предварительную термическую модификацию и последующую высокочастотную плазменную обработку. Технология предусматривает повышение эксплуатационных характеристик деревянной клееной конструкции за счёт предварительной объемной термической модификации, позволяющей снизить давление набухания и повысить устойчивость к гниению с последующей поверхностной высокочастотной низкотемпературной плазменной обработкой, позволяющей улучшить адгезионные свойства поверхности древесины, что улучшает склеивание бруса и его прочностные характеристики.

Экономическая эффективность внедрения предлагаемой технологии обусловлена повышением эксплуатационных характеристик, что сокращает затраты на ремонт и обслуживание конструкций, увеличивает их срок службы.

Представители
 ООО «НПП «ТермоДревПром»

П.А. Кайнов
 А.А. Сычев

Представители
 ФГБОУ ВО «КНИТУ»

Р.Р. Сафин
 Ш.Р. Мухаметзянов
 К.В. Саерова