залишок, який є каркасоутворювальним компонентом. Досліджено можливість отримання вихідних композицій для захисних покриттів методом сумісного диспергування компонентів у кульових млинах.

Література

1. Передрій О.І. Стан та перспективи застосування температуро- і вогнестійких захисних покриттів на основі наповнених силіційелементоорганічних сполук / О.І. Передрій // Вісник Хмельницького національного університету : наук. журнал. – Сер.: Технічні науки. – Хмельницький : Вид-во ХНУ. – 2010. – № 1 (144). – С. 248-251.

2. Гивлюд М.М. Температуростійкі силікатні захисні покриття для металів та сплавів на основі наповненого поліметилфенілсилоксану / М.М. Гивлюд, О.І. Башинський, С.Я. Вовк // Вісник Львівського державного університету БЖД : зб. наук. праць. – Львів : Вид-во Львівського ДУ БЖД. – 2011. – № 18. – С. 40-45.

3. Гивлюд М.М. Високотемпературні захисні покриття на основі наповнених поліорганосилоксанів / М.М. Гивлюд, І.В. Ємченко // Науковий вісник НЛТУ України : зб. наук.-техн. праць. – Львів : РВВ НЛТУ України. – 2007. – Вип. 17.6. – С. 95-99.

Демидчук Л.Б., Гивлюд М.М. **Формирование состава высокотемпературных защитных покрытий строительных конструкционных материалов**

Исследованы закономерности процессов взаимодействия силицийорганических соединений на основе наполненных полиметилфенилсилоксанов с оксидами-наполнителями и возможности разработки эффективных методов их замены с учетом рецептур исходных композиций для температуро- и огнестойких защитных покрытий строительных конструкционных материалов.

Ключевые слова: высокотемпературное защитное покрытие, исходная композиция, механическое диспергирование, прогнозируемый уровень качества.

Demydchyk L.B., Gyvlud M.M. **Forming of composition of the high temperature sheeting of build construction materials**

Investigational conformities to law of processes of co-operation of silicio-organic connections on the basis of gap-filling polymethilfenilsylorsan with oxides-fillers and possibilities of development of effective methods of their replacement are taking into account compounding of initial compositions for temperature- and fireproof sheeting of build construction materials.

Keywords: high temperature sheeting, initial composition, mechanical dispergating, forecast level of quality.

УДК 674.04

Доц. Б.Я. Кшивецький, канд. техн. наук;
ст. викл. Л.В. Салапак – НЛТУ України, м. Львів

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА МЕХАНІЗМ ФОРМУВАННЯ ТА РУЙНУВАННЯ ТЕРМОПЛАСТИЧНИХ КЛЕЙОВИХ З'ЄДНАНЬ ДЕРЕВИНИ

Розглянуто механізм формування та руйнування термопластичних полівінілацетатних клейових з'єднань деревини залежно від зміни температури. Висунуто теоретичні припущення щодо впливу плюсових і мінусових температур на зміну міцності та довговічність термопластичних клейових з'єднань деревини.

У термопластичних клейових з'єднаннях деревини механізм формування клейового шва та процеси його руйнування за дії вологості і температури, будуть відрізнятися від термореактивних клейових з'єднань. Термопластичні полівінілацетатні (ПВА) клеї можуть формувати лінійну або рідкосітчасту структуру клейового з'єднання деревини, а його руйнування буде залежати, в основному, від напружень та деформацій, які виникатимуть у клейовому з'єднанні деревини під час експлуатації.

У рідкосітчастих клейових з'єднаннях деревини зшивки, в окремих сегментах макромолекул, відбуваються за допомогою затверджувача, який додається до клею перед склеюванням. Кількість затверджувача в клеї може бути в межах від 1 до 5 %, залежно від умов експлуатації клейового з'єднання. Збільшення затверджувача у клею до 5 %, має давати максимальну кількість зшивок сегментів у макромолекулі, і цим самим підвищувати водо- і теплостійкість клейового з'єднання до ступеня навантаження D4 згідно з європейським стандартом DIN 204.

У разі підвищення температури у макромолекулах з ріткосітчастою структурою клейового шва, посилюється тепловий рух та амплітуда внутрішнього руху окремих сегментів макромолекул, тобто збільшується гнучкість макромолекул. Амплітуда внутрішнього руху макромолекул зростає з підвищенням температури, і цим самим збільшується віддаль між сегментами у макромолекулі. Це може призвести до того, що молекули, маючи певну потенціальну енергію, будуть безперервно змінювати свою форму, переходячи з однієї рівноважної форми в іншу, змінюючи положення окремих сегментів у макромолекулі. За відсутності зшивок у макромолекулі гнучкість її збільшується, прикладом може бути клейове з'єднання зі ступенем навантаження D1 – D2, яке формується термопластичними ПВА клеями без затверджувача. Із збільшенням зшивок у макромолекулі гнучкість зменшується (клей із ступенем навантаження D3 – D4), оскільки ріткосітчаста структура полімеру дає змогу макромолекулі змінювати свою конформацію лише частково. Тому, деякі властивості клейового шва, зокрема і деформація і релаксація, будуть змінюватися та впливати на адгезійну і когезійну міцність.

Усі процеси, пов'язані зі зміною форми макромолекули (зміна конформації), відбуваються в часі, оскільки цей процес пов'язаний з накопиченням енергії, необхідної для подолання потенціального бар'єру і сил міжмолекулярної взаємодії, тобто зміни конформації макромолекул мають релаксаційний характер. Тому, зі зміною температури одночасно буде змінюватись не лише вологість деревини і клейового шва, але і час релаксації.

Збільшення вологості у клейовому шві і деревині відбувається завдяки сорбції вологи з повітря, переважно через торці деревини [1,2]. Додаткова волога, яка потрапляє у деревину і клейовий шов, приведе до утворення додаткових міжмолекулярних водневих зв'язків, що збільшить когезійну і частково адгезійну міцність клейового шва. Насичення клею і деревини вологою до межі гігроскопічності дасть змогу утворити максимальну кількість водневих зв'язків, тобто прореагувати всім можливим реакційноздатним центрам, які є у клейовому шві і деревині.

Висока сорбційна здатність деревини і клейового шва можлива за відносної вологості повітря φ=1. Досягнути такої вологості повітря у реальних атмосферних умовах за високих температур неможливо. Тому можна констатувати, що тривала висока плюсова температура зменшить кількість сорбційної вологи у деревині і не дасть змогу утворитись додатковим водневим

зв'язкам між реакційноздатними центрами у самому клейовому шві і між клейовим швом і деревиною, що негативно впливатиме на адгезійну і когезійну міцність клейових з'єднань деревини.

Крім того, довготривала дія підвищеної температури змінить вологість деревини (відбудеться її всихання), що призведе до утворення значних внутрішніх напружень. Дещо компенсувати внутрішні напруження у клейовому шві зможуть релаксаційні процеси, які проходитимуть завдяки його еластичності. Але за тривалої дії температури будуть зростати деформаційні і зменшуватись релаксаційні процеси. Тому, через певний проміжок часу, внаслідок значних деформацій за підвищеної температури, почне зменшуватись когезійна і адгезійна міцність.

Своєю чергою, за підвищеної температури води частина теплоти буде витрачатись на розрив водневих зв'язків, що призведе до зменшення вологостійкості клейового з'єднання. Крім того, з підвищенням температури, зменшується енергія розриву міжмолекулярних (зокрема і водневих) зв'язків. Тому з підвищенням температури знижується як когезійна, так і адгезійна міцність, збільшується еластичність клейового шва, знижується час релаксації [3-6].

Зниження температури до температури склування ПВА має підвищувати когезійну та адгезійну міцність. Тому підвищення адгезійної і когезійної міцності клейового з'єднання зі ступенем навантаження D3–D4 має відбуватись за температури близької до +8 °С, оскільки температура склування для клеїв зі зазначеним ступенем навантаження перебуває в межах +8 °С.

За температур, близьких до температури склування полімеру, вологість у межах граничної гігроскопічності має позитивно впливати на клейовий шов, внаслідок утворення міжмолекулярних водневих зв'язків, які підвищать адгезійну і когезійну міцність з'єднання. Експлуатація клейових з'єднань на основі ПВА клеїв, за температури, вищої за температуру склування полімеру, має зменшувати когезійну і адгезійну міцність.

Температура нижча за +8 °С має також, позитивно впливати на когезійну і адгезійну міцність, оскільки в разі зниження температури зменшується потенціальна енергія і цим самим знижується гнучкість макромолекул. Чим нижча температура експлуатації клейового з'єднання, тим більша адгезійна і когезійна міцність. Плівки звичайного ПВА витримують заморожування до -40 °С без зміни властивостей, однак характеризуються досить високим вологопоглинанням.

Разом з тим, в інтервалі від 0 °С до +4 °С вода, основний каталізатор утворення водневих зв'язків у клейовому шві на основі ПВА, має максимальну густину. За температури, вищої за 0 °С, у воді стає дедалі менше кристаликів льоду, які утворюються завдяки зменшеній амплітуді коливань атомів у молекулі води, що призводить до подальшого підвищення її густини. Цей ефект переважає над тепловим розширенням і тому густина води зростає. Проте при нагріванні вище +4 °С посилюється тепловий рух молекул, і густина води зменшується.

Тому температура води повинна також впливати на когезійну і адгезійну міцність. Вивчити вплив води з високою густиною у межах 0°С – +4°С на полівінілацетатне клейове з'єднання є досить складно. При заморожуванні

клейових з'єднань деревини у сухому стані їх міцність практично не знижується. При заморожуванні у зволоженому стані, міцність з'єднання повинна дещо збільшитись внаслідок підвищення міцності і модуля пружності клею і деревини.

Згідно зі спостереженнями Кюблера [7], фактична температура замерзання води в деревині знаходиться в діапазоні від -20 °С до -25 °С. При цьому вода не замерзає в стінках клітин. Це підтверджує теорію капілярної конденсації для деревини. Для прикладу, дубові зразки вологістю 12,7 % не мають деформацій всихання, тобто вода в деревині не замерзає. Деревина за вологості до 12 % має рівноважну вологість, і тому навіть за температурі -60 °С, вода не кристалізується. За більш високого вмісту адсорбційної води в клітинних стінках, вона повинна кристалізуватись в аморфний лід за вологості 20 % і більше, або має мігрувати на поверхню клітин і кристалізуватися у звичайний лід.

Чудінов Б.С. у своїх дослідженнях [1] пояснює це тим, що порожнини клітин у деревині з'єднані між собою і мають у клітинах повітря, що змінює реологічні властивості деревинних клітин, оскільки їх стінки під час набрякання стають еластичні, тонкі і деформуються під дією навантажень. Тому вода при замерзанні, і тиск при її кристалізації у деревині, релаксуються і не досягають великих значень, а температура замерзання близька до 0 °С. Капілярна природа і особливості будови клітинних стінок деревини істотно впливає на процес і механізми замерзання вологи в деревині. Важливістю цього процесу є теоретична температура замерзання вільної і зв'язаної вологи в деревині, ступінь її переохолодження і фактична температура замерзання.

Внаслідок охолодження деревини, що насичена вологою після невеликого переохолодження, вода починає замерзати у найбільших макрокапілярах, оскільки в цій воді є найбільше кристаликів льоду. Кристалізація супроводжується виділенням теплоти, тому температура деревини підвищується до 0 °С, і стабілізується на цьому рівні, оскільки в лід за одиницю часу перетворюється рівно стільки води, скільки її потрібно, щоб виділена при цьому теплота компенсувала відведену від деревини теплоту. Температура в середині деревини починає опускатися нижче 0 °С тільки тоді, коли вільна вода навколо клітин замерзне. Якщо вологість деревини нижча W_{max} і в ній є вільний повітряний простір, то збільшення об'єму води при замерзанні частково або повністю компенсується, а розширення деревини буде незначним, або взагалі його не буде [1].

Тому додаткова волога за понижених температур у клейовому з'єднанні деревини, має, так само як і за плюсових температур приводити до утворення додаткових міжмолекулярних водневих зв'язків. Цим можна пояснити те, що перемінне заморожування і відтаювання деревини в сухому стані істотно міцності не міняє.

Ці теоретичні припущення наводять на думку, що клейовий шов на основі ПВА є еластичним завдяки ріткосітчастій структурі, а пониження температури зменшує потенціальну енергію, цим самим зменшуючи гнучкість макромолекул. Якщо додаткова волога у деревині і клейовому шві збільшує

кількість міжмолекулярних водневих зв'язків, то очевидно, і збільшується когезійна і адгезійна міцність під час експлуатації клейових з'єднань.

Література

1. Чудинов Б.С. Вода в древесине / Б.С. Чудинов. – Новосибирск : Изд-во "Наука", 1984. – 267 с.
2. Фрейдин А.С. Прочность и долговечность клеевых соединений древесины. А.С. Фрейдин. – М. : Изд-во "Химия", 1981. – 270 с.
3. Гупало О.П. Високомолекулярні сполуки / О.П. Гупало, Н.М. Ватаманюк. – К. : Вид-во НМК ВО, 1993. – 243 с.
4. Химическая энциклопедия словарь. – М. : Изд-во "Советская энциклопедия", 1990. – Т. 1. – 623 с.
5. Химическая энциклопедия словарь. – М. : Изд-во "Советская энциклопедия", 1990. – Т. 2. – 671 с.
6. Энциклопедия полимеров. – М. : Изд-во "Советская энциклопедия", 1972. – Т. 1. – 1224 с.
7. Kubler H. Schwindn und Quelleb des Holzes Kalte / H. Kubler. – Holz Roh-Werkstoff, 1962 a, Bd 20. – S. 364-368.

Кшивецький Б.Я., Салапак Л.В. **Влияние температуры на механизм формирования и разрушения термопластических клеевых соединений древесины**

Рассмотрен механизм формирования та разрушения термопластических поливинилацетатных клеевых соединений древесины в зависимости от изменения температуры. Выдвинуты теоретические предположения относительно влияния плюсовых и минусовых температур на смену прочности и долговечность термопластических клеевых соединений древесины.

Kshyvetsky B.Ya., Salapak L.V. **The influence of temperature on the mechanism of formation and destruction of thermoplastic adhesive jointing in wood**

The article describes the mechanism of formation and destruction of thermoplastic polyvinyl acetate-based adhesive jointing in wood depending on temperature variation. Theoretical assumptions have been made as to the effect of above- and below-zero temperatures on strength change and durability of thermoplastic adhesive jointing in wood.

УДК 674.093.26 ***Аспір. Д.В. Тимик; ст. викл. Г.В. Нощенко, канд. хім. наук – НЛТУ України, м. Львів***

ХІМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ОСНОВНИХ КОМПОНЕНТІВ ДЕРЕВИНИ ПІД ЧАС ХІМІЧНОГО МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ ЛУЩЕНОГО ШПОНУ ПЕРЕД СКЛЕЮВАННЯМ

Теоретично досліджено вплив модифікування поверхні лущеного шпону на процес склеювання фанери. Спрогнозовано можливість утворення додаткових реакційних груп на поверхні деревини під час модифікування вибраними речовинами.

Ключові слова: адгезія, поверхня деревини, хімічне модифікування, целюлоза, геміцелюлоза, лігнін, екстрактивні речовини, оцтова кислота, пероксид водню, алюміній сульфат, натрій карбонат.

Актуальність теми. Хімічне модифікування деревини надзвичайно ефективний метод удосконалення властивостей деревини, таких як розмірна стабільність, біологічна стійкість та ін. Загалом, така модифікація досягається в гетерогенних умовах і включає рідко-тверді фазні реакції. Такі реакції потребують надлишку хімічних реагентів, тому що ефективність такої

реакції є порівняно низькою. Оброблення також часто потребує високої температури та спеціальних дорогих стійких до корозії реакторів. Через це собівартість хімічно-модифікованої деревини дуже висока, тому її комерційне виробництво є обмеженим.

Поверхневе модифікування деревини – спосіб вдосконалення деревини, в якому обробляється тільки поверхня. Інші частини деревини залишаються не модифікованими і зберігають свої властивості. Звичайно, для модифікування лише поверхні деревини потрібно набагато менше модифікатора, порівняно з масовим модифікуванням. Це дає змогу скоротити кількість реактиву, необхідного для поверхневого модифікування, таким чином зменшуючи витрати на обробку. Отже, дедалі актуальнішим постає питання можливості покращення якості склеювання фанери хімічним модифікуванням поверхні шпону.

Тому актуальними є дослідження, спрямовані на пошук нових речовин для модифікування поверхні лущеного шпону. Вирішення проблеми має забезпечити досягнення потрібної міцності готового продукту, виготовленого з поверхнево модифікованого шпону за зменшеної витрати клею, та значної економії енергоресурсів. Однак немає задовільних пояснень, в який спосіб впливають модифікувальні речовини на поверхню деревини. Відповідно до цього, ми взяли за мету оглянути хімічні властивості вибраних модифікувальних речовин і виокремити ті з них, які можуть спричинити збільшення адгезії клею до деревини.

Теоретичні дослідження. Важливими факторами, що обумовлюють адгезію клею до поверхні деревини, є здатність до Ван-дер-Вальсової взаємодії, утворення водневих і ковалентних зв'язків між молекулами клею і деревини [1]. Відповідно, підвищення адгезії мають спричинити ті хімічні перетворення компонентів деревини, що ведуть до збільшення кількості полярних груп, здатних як до утворення водневих, так і ковалентних зв'язків з молекулами клею. Таким чином, хімічним модифікатором деревини може бути будь-яка речовина, здатна до зміни надмолекулярної чи хімічної структури компонентів деревини. Як модифікатори використовують окисники, відновники, кислоти, луги, солі, а також деякі розчинники, що характеризуються здатністю до часткового розчинення чи пластифікування складників деревної тканини.

Аналіз літературних джерел та попередньо проведені пошукові дослідження [2-5] дозволили вибрати такі речовини для модифікування лущеного шпону: оцтова кислота (CH_3COOH), пероксид водню (H_2O_2), алюміній сульфат ($Al_2(SO_4)_3$) і натрій карбонат (Na_2CO_3). Однією з основних умов вибору хімічних модифікаторів була їх нетоксичність, невисока вартість, доступність, водорозчинність та стійкість при зберіганні. Відомо, що целюлоза – основний компонент деревини має високовпорядковану надмолекулярну будову, адже ступінь кристалічності целюлози деревини становить 60-90 % за різними даними [6].

Водні розчини лугів, кислот чи інших полярних речовин здатні руйнувати водневі зв'язки між молекулами целюлози. Оброблення поверхні зразків деревини цими речовинами приводить до змін у розташуванні молекул на по-