

УДК 674.815

Е. И. Стенина, Т. Ю. Чеснокова, Н. А. Оберюхтина, И. А. Ваулина
Уральский государственный лесотехнический университет (Российская Федерация)

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ДРЕВЕСНО-СТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ НАНОРАЗМЕРНЫМ СЕРЕБРОМ

Применение наноразмерных наполнителей в полимерматричных нанокompозитах вместо микроразмерных существенно улучшает целый ряд эксплуатационных и технологических свойств последних. В статье приведены результаты исследований по изучению различных вариантов введения нанодобавки в полимерматричные композиты с органическим наполнителем (древесиной), сформированные с применением различных синтетических связующих.

Добавление в связующее наноразмерного серебра, обладающего высокой поверхностной активностью, может привести к изменению протекания химической реакции поликонденсации связующего, что скажется на когезии полимера и, как следствие, на прочностных показателях композита. Также возможны трансформации процессов влагопереноса и насыщения древесного волокна как рабочим коллоидным раствором металла, являющегося полярной жидкостью, так и клеевой композицией, что, в конечном итоге, может повлиять на адгезию клее-древесного композита.

С целью проверки выдвинутых гипотез были определены основные физико-механические показатели древесно-стружечных плит на основе карбамидоформальдегидных и фенолоформальдегидных смол, модифицированных коллоидным раствором наноразмерных частиц серебра с использованием различных технологических вариантов их введения: добавлением в связующее и при предварительной обработке стружки.

Ключевые слова: полимерматричные нанокompозиты, наноразмерное серебро, древесно-стружечные плиты, смолы, прочность, разбухание, водопоглощение.

E. I. Stenina, T. Yu. Chesnokova, N. A. Oberjuhtina, I. A. Vaulina
Ural State Forest Engineering University (Russian Federation)

MODIFICATION OF CHIPBOARD NANOSCALE SILVER

Application of nano-sized fillers in polymer matrix nano-composites instead of size significantly improves a number of operational and technological properties of the latter. In the article the results of research into the various options for introducing nano additives in polymer matrix composites with an organic filler (timber) formed using different synthetic resins are given.

The adding into the binder of nano silver with high surface activity may result in a change of course of the chemical reaction of polycondensation of binder, that will affect the cohesion of the polymer and, consequently, on the strength of composite indicators. Also possible transformation processes and transport moisture saturation of wood fiber as working colloidal solution of metal, which is a polar liquid and adhesive composition, which ultimately could affect the adhesion of glue-wood composite.

To validate the hypotheses put forward the main physical and mechanical properties of wood-based panels based on urea-formaldehyde and fenol-formaldehyde resins and modified colloidal solution of nanoscale silver particles using different technological options of their introduction: the addition of a binder and preprocessing chips are determined.

Keywords: polymer matrix nanocomposites, nanoscale silver, chipboard, resin, strength, swelling, water absorption.

Введение. Приоритетными направлениями развития науки и технологий в Российской Федерации, странах ЕС, Японии в последние годы является создание композиционных и наноматериалов. Основной интерес вызывают полимерматричные нанокompозиты, в структурообразующую твердую матрицу которых введены наноразмерные частицы (1–100 нм), как правило, в виде наполнителей.

Применение наноразмерных наполнителей в полимерматричных нанокompозитах (Polymer-matrix nanocomposites, Nanofilled polymer composites) вместо микроразмерных существенно

улучшает целый ряд эксплуатационных и технологических свойств. Так, введение в состав композита всего 5 мас. % наноразмерных наполнителей позволяет в 5–15 раз снизить газопроницаемость и трещиностойкость, а также улучшить износостойкость материала по сравнению с полимерным композитом, содержащим 20–30 мас. % микроразмерного наполнителя.

В своем докладе «Наноразмерное состояние вещества» Ю. И. Михайлов отметил, что при уменьшении размеров от 100 до 10 нм наблюдаются относительно слабые, а в диапазоне от 10 до 1 нм – кардинальные изменения

фундаментальных физических и химических свойств веществ, в частности металлов. Изменяются параметры кристаллической решетки, температура плавления, электронная структура, каталитические и многие другие свойства.

Известно, что атомы на поверхности веществ вследствие асимметричного межатомного взаимодействия отличаются по свойствам от атомов внутри. Но в частицах размером 1–10 нм действие поверхностных сил проникает на 5–6 атомных плоскостей вглубь кристалла. Таким образом, влиянию этих сил подвергается практически весь объем, и, соответственно, все атомы могут рассматриваться как поверхностные. Это и объясняет кардинальные изменения свойств веществ [1, 2].

Благодаря влиянию высокоразвитой поверхности наполнителя на упорядочение расположения элементов в системах со случайно формируемой структурой (percolation threshold), а также локальным химическим взаимодействиям, включая скорость отверждения, мобильности и деформируемости полимерных цепей, упорядоченности структуры (степень кристаллизации полимерной матрицы), нанокompозитные материалы, содержащие наночастицы металлов в полимерной матрице, обладают уникальными свойствами, о чем свидетельствует успешный синтез нанокompозитов серебра и биосовместимых полимеров [1, 2].

Изменение механических свойств в дисперсно-упрочненных материалах может быть связано, как предполагает А. В. Гороховский, с интенсивным взаимодействием частиц наноразмерного наполнителя с материалом матрицы, что стимулирует возникновение в расплаве значительно большего числа центров кристаллизации (зародышей кристаллизации), приводящих, в конечном итоге, к формированию материала со значительно более высокой степенью кристаллизации [1]. Последнее, как известно, способствует более высокой механической прочности материала.

Наноразмерный характер частиц наполнителя может приводить к получению композиционных материалов, обладающих необычными структурой и свойствами, например, введение в полимерную матрицу некоторых наноразмерных наполнителей придает ей негорючесть и огнезащитные свойства, а также способность к биоразложению (biodegradability) [1].

Основная часть. Традиционно при производстве древесных композитов с повышенной биостойкостью используют антисептики, содержащие токсичные компоненты, например фтор. Учитывая, что в наше время ужесточается экологическое законодательство, которое ограничивает содержание токсичных веществ,

необходимо найти такие вещества, которые бы при условии сохранения основных физико-механических показателей снижали суммарную токсичность и повышали биостойкость, например, древесно-стружечных плит (ДСтП).

Исследования показали, что наноразмерное серебро в виде коллоидного раствора способно сохранять антибактериальные свойства в течение очень длительного времени [3].

В настоящее время российскими предприятиями налажен промышленный выпуск препаратов на основе наноразмерного серебра. Например, препарат «Nano Vita AG» (Нано Вита серебро, производитель – МНПХ «Созвездие»), предназначен для лечения внутренних и наружных воспалений, в том числе глаз; гели с наносеребром (производитель – НПО «Звезда»), обладают местным антисептическим, противовирусным, противовоспалительным, иммуномодулирующим, онкопротекторным действием. «Аргитос» (производитель – НПО «Синтек Нано») – биоцидная добавка с широким спектром противомикробного, противовирусного, противогрибкового и альгицидного действия – применяется в производстве медицинских препаратов.

Концерн «Наноиндустрия» выпускает препарат «AgБион-2», который предназначен для дезинфекции поверхностей жесткой и мягкой мебели, аппаратов и приборов в помещениях лечебно-профилактических учреждений, предприятий коммунально-бытового обслуживания (гостиниц, общежитий, санпропускников, бань, саун, прачечных, парикмахерских, общественных туалетов и пр.), общественного питания, торговли, потребительских рынков, образовательных учреждений, культуры, отдыха, спорта (бассейнов, спортивных и культурно-оздоровительных комплексов, кинотеатров, офисов) при инфекциях бактериальной этиологии (включая туберкулез); инфекциях вирусной этиологии (включая полиомиелит, ВИЧ-инфекцию), дерматофитиях, кандидозах, плесневых грибах.

Как показали испытания, проведенные в лабораториях ГУ НИИ питания РАМН, ГУ НИИЭМ им. Н. Ф. Гамалеи РАМН, НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина РАМН, ГУ НИИ вирусологии им. Д. И. Ивановского РАМН, ГУП МГЦД, ФГУЗ ЦНИИЭ Роспотребнадзора, препарат не содержит хлорсодержащих и других экологически вредных компонентов, биосовместим, относится к IV классу опасности при внутрижелудочном пути поступления. По степени летучести средство также относится к малоопасным веществам. Сенсибилизирующего эффекта не выявлено. В нативном виде средство оказывает раздражающее действие на слизистую оболочку глаз (IV класс опасности); по выраженности местнораздражающих

свойств относится также к IV классу опасности. Сенсибилизирующего действия не выявлено. Рабочие растворы при многократном воздействии не оказывают раздражающего действия на кожные покровы. Кожно-резорбтивного действия рабочих растворов не выявлено [3].

В качестве действующего вещества средство содержит наноразмерные частицы серебра средним размером 10–12 нм в количестве 0,045%, а также анионные поверхностно-активные вещества (ПАВ) и другие функциональные и технологические компоненты и около 98% воды. Показатель pH составляет 7,6–7,9. Рабочие растворы препарата не оказывают деструктивного влияния на материалы обрабатываемых изделий, не содержат хлорсодержащих компонентов, экологически безопасны. «AgБион-2» обладает невысокой стоимостью [3].

При модификации древесно-полимерных композитов наноразмерным серебром, обладающим высокой поверхностной активностью, существует вероятность изменения протекания химической реакции поликонденсации связующего, что может сказаться на когезии полимера и, как следствие, на прочностных показателях композита. Так, использование наноразмерных металлов может существенно снизить температурный порог реакции твердофазового синтеза за счет снятия кинетической заторможенности процессов [1].

Кроме того, при введении наноразмерного серебра возможны трансформации процессов влагопереноса и насыщения древесного волокна как рабочим коллоидным раствором металла, являющимся полярной жидкостью, так и клеевой композицией, что, в конечном итоге, может повлиять на адгезию клее-древесного композита. Следовательно, можно ожидать изменение водопоглощения и разбухания древесностружечных плит, содержащих наноразмерную добавку.

Как правило, для формирования ДСтП применяют термореактивные, поликонденсационные карбамидоформальдегидные (КФ) и фенолоформальдегидные (СФЖ) клеи. КФ связующее является более дешевыми, обеспечивают высокую прочность соединений, малое время горячего отверждения. Однако клеевой шов на их основе обладает ограниченной водо- и теплостойкостью (группа D3), хрупкостью, большой усадкой и коррозионностью.

К преимуществам СФЖ клеев можно отнести высокую водостойкость, а к недостаткам – повышенную стоимость и токсичность, но более низкую по сравнению с КФ-клеями скорость отверждения и концентрацию.

Целью исследований являлось изучение физико-механических свойств ДСтП на основе карбамидоформальдегидных и фенолоформальдегидных смол, модифицированных коллоидным раствором наноразмерных частиц серебра с использованием различных технологических вариантов введения этой биодобавки: добавлением раствора в связующее или при предварительном смешивании со стружкой. В качестве контрольных были сформированы плиты на данных связующих без нанодобавки [4].

Предел прочности на статический изгиб, водопоглощение и разбухание ДСтП определялись по ГОСТ 10634–89. С целью повышения достоверности все эксперименты были продублированы, а их результаты – подвергнуты статистической обработке.

Анализ полученных данных показал, что усиление наноразмерным серебром полимерной матрицы путем предварительного добавления его в связующее является более перспективным (рис. 1). Однако на прочность композита доминирующее влияние все же оказывает химизм самой матрицы. Так, упрочнение плиты на фенолоформальдегидном связующем проявляется ярче в присутствии нанодобавки.

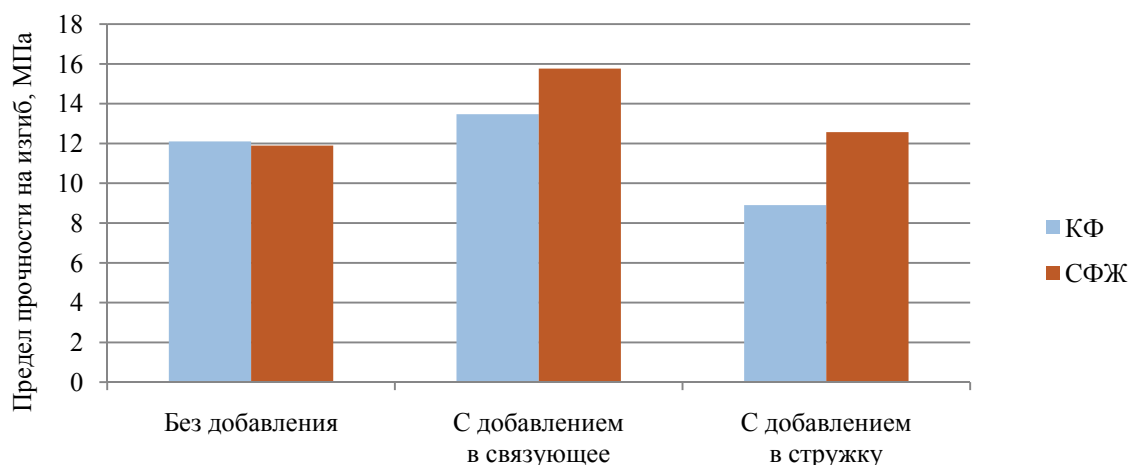


Рис. 1. Диаграмма предела прочности на статический изгиб ДСтП

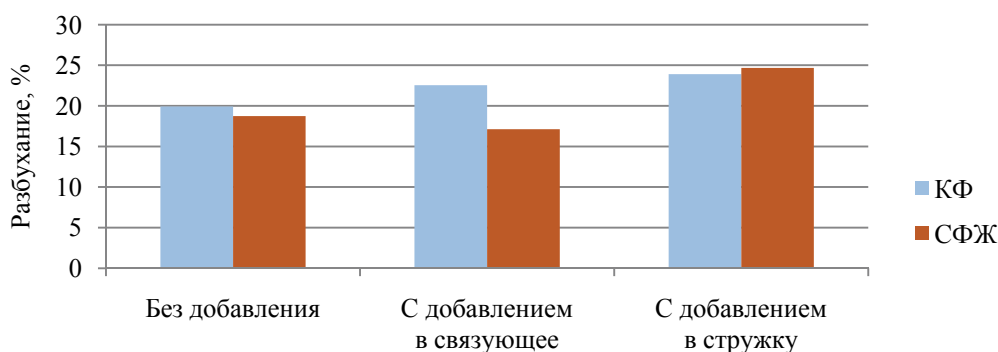


Рис. 2. Диаграмма разбухания ДСтП

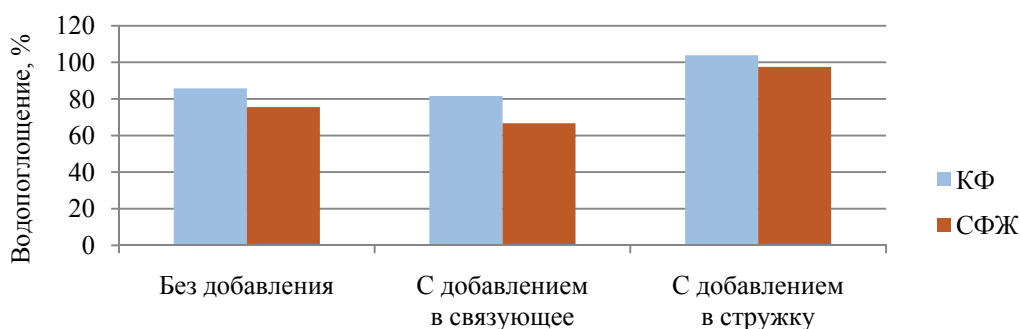


Рис. 3. Диаграмма водопоглощения ДСтП

Наноразмерные частицы серебра, вероятно, становятся поляризационными центрами, закрепившимися на древесном волокне композита и удерживающими согласно теории увлажнения Б. С. Чудинова адсорбционную влагу [5], провоцируя увеличение разбухания и водопоглощения ДСтП, сформированных из предварительно обработанной раствором наносеребра древесной стружки (рис. 2, 3). Наименьшие показатели разбухания и водопоглощения во всех технологических вариантах

формирования композитов наблюдаются, как и ожидалось, у плит на фенолоформальдегидной смоле.

Заключение. В целом можно сделать вывод, что применение наноразмерных наполнителей в полимерматричных композитах со значительным содержанием органических компонентов (древесины) однозначно сказывается на их физико-механических показателях и является перспективным направлением модификации древесно-стружечных плит.

Литература

1. Гороховский А. В. Композиционные наноматериалы. Саратов: СГТУ, 2008. 73 с.
2. Бартель В. Нанотехнологии для медицины: обмен идеями // Наука в Сибири, № 44 (2629), 15 ноября 2007 г. [сайт]. 2016. URL: <http://www.sbras.ru/HBC/hbc.phtml?11+439+1> (дата обращения: 05.09.2016).
3. Нанотехника: инженерный журнал [Электронный ресурс]. URL: <http://www.nanotech.ru/journal/> (дата обращения: 05.09.2016).
4. Стенина Е. И., Ваулина И. А., Оберюхтина Н. А. Изучение физико-механических свойств ДСтП, модифицированных наноразмерным серебром // Деревообработка: технологии, оборудование, менеджмент XXI века: Труды XI Международного евразийского симпозиума, Екатеринбург, 25–28 мая 2016 г. Екатеринбург, 2016. С. 95–99.
5. Чудинов Б. С. Вода в древесине. Новосибирск: Наука, 1984. 270 с.

References

1. Gorokhovskiy A. V. *Kompozitsionnye nanomaterialy* [Composite nanomaterials]. Saratov, SGTU Publ., 2008. 73 p.
2. Bartel V. Nanotechnology in medicine: the exchange of ideas. *Nauka v Sibiri* [Science in Siberia], no. 44 (2629), November 15, 2007 [website]. 2016. Available at: <http://www.sbras.ru/HBC/hbc.phtml?11+439+1> (accessed: 09.05.2016).
3. *Nanotekhnika: inzhenernyy zhurnal* [Nanotechnics: Engineering Journal]. Available at: <http://www.nanotech.ru/journal/> (accessed 05.09.2016).

4. Stenina E. I., Vaulina I. A., Oberyuhtina N. A. Study of the physical and mechanical properties of particleboard modified with nanoscale silver. *Derevoobrabotka tekhnologii oborudovanie menedzhment 21 veka: Trudy 11 Mezhdunarodnogo evraziiskogo simpoziuma* [Woodworking: technologies, equipments, twenty-first century management: proceedings of the 11 International Eurasian Symposium]. Ekaterinburg, 2016, pp. 95–99 (In Russian).

5. Chudinov B. S. *Voda v drevesine* [Water in the wood]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1984. 270 p.

Информация об авторах

Стенина Елена Ивановна – кандидат технических наук, доцент кафедры инновационных технологий и оборудования деревообработки. Уральский государственный лесотехнический университет (620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, Российская Федерация). E-mail: sten_elena@mail.ru.

Чеснокова Татьяна Юрьевна – магистрант кафедры инновационных технологий и оборудования деревообработки. Уральский государственный лесотехнический университет (620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, Российская Федерация). E-mail: maxa071@yandex.ru.

Оберюхтина Надежда Андреевна – студент кафедры инновационных технологий и оборудования деревообработки. Уральский государственный лесотехнический университет (620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, Российская Федерация). E-mail: nadyhaha16@bk.ru.

Ваулина Ирина Андреевна – студент кафедры инновационных технологий и оборудования деревообработки. Уральский государственный лесотехнический университет (620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, Российская Федерация). E-mail: irva_a@mail.ru.

Information about the authors

Stenina Elena Ivanovna – PhD (Engineering), Assistant Professor of the Department of Innovative Technologies and Equipment for Woodworking. Ural State Forest Engineering University (37, Sibirskiy trakt, Ekaterinburg, 620100, Russian Federation). E-mail: sten_elena@mail.ru.

Chesnokova Tatiana Yur'evna – Master's degree student of the Department of Innovative Technologies and Equipment for Woodworking. Ural State Forest Engineering University (37, Sibirskiy trakt, Ekaterinburg, 620100, Russian Federation). E-mail: maxa071@yandex.ru.

Oberjuhtina Nadezhda Andreyevna – student of the Department of Innovative Technologies and Equipment for Woodworking. Ural State Forestry University (37, Sibirskiy trakt, Ekaterinburg, 620100, Russian Federation). E-mail: nadyhaha16@bk.ru

Vaulina Irina Andreyevna – student of the Department of Innovative Technologies and Equipment for Woodworking. Ural State Forestry University (37, Sibirskiy trakt, Ekaterinburg, 620100, Russian Federation). E-mail: irva_a@mail.ru

Поступила 15.11.2016