

дительности АСУ которые будут учитываться при исследовании воздействия ДФ; выявить дестабилизирующие факторы, вызывающие существенное снижение производительности АСУ; разработать аналитические модели оценки производительности АСУ с учетом воздействия дестабилизирующих факторов; разработать модели и алгоритмы достоверного обнаружения дестабилизирующих факторов за ограниченное время в АСУ; разработать модель распределенной системы противодействия ДФ.

Список литературы

1. Груздева Л.М., Монахов Ю.М., Монахов М.Ю. Экспериментальное исследование производительности корпоративной телекоммуникационной сети // Проектирование и технология электронных средств. – 2009. – № 4. – С. 21–24.
2. Монахов М.Ю., Груздева Л.М. Алгоритм раннего обнаружения атак на информационные ресурсы АСУП // Автоматизация в промышленности. – 2008. – № 3. – С. 12–14.

КЛЕЕВОЙ КОМПОЗИТ ХОЛОДНОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ И НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА НИКЕЛЯ (II)

Евстифеев Е.Н., Новикова А.А., Беляева А.О.

*Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону,
e-mail: doc220649@mail.ru*

В настоящее время в отечественной и мировой практике производства древесных композиционных материалов (древесностружечные и древесноволокнистые плиты, фанера, MDF и др.) широко используются синтетические связующие на основе различных смол. Наиболее широкое применение нашли карбамидоформальдегидные и фенолоформальдегидные смолы, позволяющие выпускать клееную древесную продукцию, удовлетворяющую по эксплуатационным характеристикам основным нормативным требованиям [1].

Главным недостатком данных смол является их токсичность, обусловленная выделением в процессе синтеза, а также изготовления и эксплуатации готовой продукции свободных токсичных веществ (фенола, формальдегида, растворителей), отрицательно влияющих на здоровье человека [2]. Требования по содержанию токсичных веществ в клеевой древесной продукции с каждым годом ужесточаются. В связи с этим перед производителями древесных композиционных материалов особо актуальны вопросы совершенствования технологии производства клеевой древесной продукции с точки зрения повышения её экологичности.

Использование эпоксидных смол для склеивания древесных композиционных материалов позволяет не только сделать их производство экологически чистым, но и повысить производительность прессового оборудования за счёт повышения реакционной способности клеевых составов, снизить расход связующего.

Цель работы – исследование и разработка клеевых композиций на основе эпоксидных олигомеров и нанонаполнителя для производства древесных композиционных материалов.

В качестве основных исходных материалов использовались: эпоксидно-диановая смола марки ЭД-20, отвердитель – полиэтиленполиамин (ПЭПА), наполнитель клеевого композиционного материала – наночастицы оксида никеля (II).

Наночастицы оксида никеля (II) получали золь-гель методом из раствора кристаллогидрата нитрата никеля $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и лимонной кислоты $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ в этиловом спирте. Синтезированные частицы оксида никеля (II) исследовали методом седиментационного анализа с использованием центрифуги CPS Disk Centrifuge DC24000 [3]. Полученная дисперсия оксида никеля (II) характеризуется унимодальным распределением и состоит, в основном, из частиц размером до 30 нм. Максимум соответствует диапазону частиц от 12 до 17 нм, что составляет 45% всех частиц оксида никеля в системе.

Образование оксида никеля было подтверждено рентгенофазовым анализом на рентгеновском порошковом дифрактометре ARL X'TRA (ThermoFisher Scientific, Швейцария).

Исследование полученных наночастиц оксида никеля (II) методом атомно-силовой микроскопии на сканирующем зондовом микроскопе NanoEducator показало, что они имеют игольчатую структуру неопределенной формы, некоторые из которых образуют агломераты в виде сталагмитов, поднимающиеся в виде конусов, высота и размеры которых более чем в 2 раза превосходят по этим показателям основную массу частиц.

Поверхности склеиваемых образцов, изготовленных из ясеня, тщательно зачищали от неровностей и заусенцев шлифовальной бумагой трех разных степеней зернистости (50-Н, 40-Н, 20-Н по ГОСТ 3647-80). На подготовленные бруски наносили метки, обозначающие границы клеевого шва.

Для определения прочности на сдвиг клеевого соединения применяли испытательный пресс ИП-500.

Для нахождения оптимального соотношения между эпоксидной смолой ЭД-20 и отвердителем в трехкомпонентной клеевой системе ЭД-20 – ПЭПА – NiO исследовали горизонтальный разрез с постоянным 5%-содержанием наполнителя.

Расчет компонентов клеевой системы проводили в объемных процентах. Общее их содержание составляло 2,5 мл. Использование объемных процентов связано с тем, что эпоксидную смолу и отвердитель трудно дозировать в массовых процентах. Для порошкообразного наполнителя наоборот – удобно весовое дозирование, поэтому для перевода объемных процентов в массовые определяли насыпной вес оксида никеля (II): 0,9899 г/мл.

Компоненты клеевых составов по разрезу 5% NiO + 95% (смола – отвердитель) тщательно перемешивали в пластиковом стаканчике. Подготовленный, таким образом, клей наносили с помощью медицинского шприца на отмеченную площадь очищенных поверхностей бруска. После нанесения клея образцы выдерживали на воздухе в течение 10...15 мин. Затем бруски клеевыми участками склеивали, прочно скручивая их медной проволокой, не допуская перекоса образцов. Время выдержки склеенных образцов на воздухе составляло 72 часа. С каждым клеевым составом приготавливали 5 образцов для испытания на прочность.

Образцы для испытания прочности клеевого шва на сдвиг устанавливали в зажимах испытательного пресса таким образом, чтобы продольная ось образца совпадала с осью приложения нагрузки. Максимальную нагрузку при разрыве регистрировали как разрывное усилие для конкретного образца. Результаты, полученные при разрыве образца в любом другом месте, например, по волокнам дерева, помимо самого адгезионного клеевого соединения, не учитывали.

Результаты испытаний для каждого клеевого состава приведены в табл. 1.

групп ПЭПА с эпоксигруппами одной и той же молекулы, что приводит к внутримолекулярной циклизации.

Для нахождения оптимального содержания наночастиц NiO исследовали 5 клеевых составов по разрезу (80% смолы + 20% отвердителя) → NiO:

1. 5% NiO + 95% (80% смолы ЭД-20 + 20% ПЭПА) = 2,5 мл;
2. 10% NiO + 90% (80% смолы ЭД-20 + 20% ПЭПА) = 2,5 мл;
3. 20% NiO + 80% (80% смолы ЭД-20 + 20% ПЭПА) = 2,5 мл;
4. 30% NiO + 70% (80% смолы ЭД-20 + 20% ПЭПА) = 2,5 мл;
5. 40% NiO + 60% (80% смолы ЭД-20 + 20% ПЭПА) = 2,5 мл.

С каждым клеевым составом изготавливали по 5 склеенных образцов. После отверждения клеевого шва в течение 48 часов при обычных условиях они были подвергнуты испытанию на прочность (табл. 2).

Кривая прочности клеевого соединения от содержания нанонаполнителя NiO при постоянном соотношении в клеевых составах смолы и отвердителя, построенная по данным табл. 2,

Таблица 1

Зависимость прочности клеевого шва от соотношения смола: отвердитель при постоянном 5%-ом содержании наночастиц NiO в клеевых составах

Свойство клеевого соединения	Содержание отвердителя ПЭПА в клеевых составах, об. %			
	10	15	20	25
Прочность клеевого соединения на сдвиг, кгс/см ² , отвержденного в течение 72 ч	16,5	45,4	54,2	24,7

Таблица 2

Зависимость прочности клеевого шва от содержания наночастиц NiO в клеевых составах с оптимальным соотношением: 80% ЭД-20 + 20% ПЭПА

Свойство клеевого соединения	Содержание наполнителя NiO в клеевых составах, об. % при постоянном соотношении ЭД-20: ПЭПА				
	5	10	20	30	40
Прочность клеевого соединения на сдвиг, кгс/см ² , отвержденного в течение 48 ч	80,2	95,3	87,9	103,6	87,6

Из табл. 1 видно, что наибольшая прочность клеевого соединения достигается при 20% отвердителя ПЭПА и 80% смолы ЭД-20. Это соотношение между смолой и отвердителем в исследуемой клеевой композиции является оптимальным. При этом соотношении происходит образование сетчатого полимера. Для его получения имеются все условия: отвердитель ПЭПА содержит более двух первичных и вторичных аминогрупп. Присоединение молекулы ПЭПА к эпоксигруппе сопровождается миграцией атома водорода аминогруппы к кислороду эпоксигруппы и образованием более устойчивых по сравнению с эпоксидными, гидроксильных групп. Кроме того, протекают реакции амина-

имеет два максимума, что говорит о сложных процессах, протекающих в клеевой системе смола – отвердитель в присутствии наночастиц оксида никеля. Наполнение клеевой композиции смола – отвердитель 10% NiO приводит к резкому увеличению прочности клеевого шва от 54,6 до 95,3 кгс/см².

Процессы, которые протекают в клеевой системе, с участием наночастиц, имеют локальный характер и определяются природой и энергетическими параметрами активных центров частиц наполнителя. При 20% наполнителя наблюдается минимум, что может говорить о перестройке отверждаемой системы с последующим увеличением прочности до 103,6 кгс/см² при 30%

NiO. При таком содержании нанонаполнителя увеличение прочности клеевого соединения по сравнению с исходной связующей композицией (80% смолы + 20% отвердителя) произошло почти в 2 раза. Это количество NiO следует признать оптимальным. Можно применять клеевой состав и с 10% NiO, так как разница в прочности между двумя максимумами составляет всего ~8 кгс/см².

Список литературы

1. Кардашов Д.А. Синтетические смолы. – М.: Химия, 1976. – 504 с.
2. Кондратьев В.П., Кондращенко В. И. Синтетические клеи для древесных материалов. – М.: Научный мир, 2004. – 520 с.
3. Ходаков Г.С. Седиментационный анализ высокодисперсных систем / Г.С. Ходаков, Ю.П. Юдкин. – М.: Наука, 1980. – 344 с.

ПЕРОКСИДНАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА ИЗ ПШЕНИЧНОЙ СОЛОМЫ

Пен Р.З., Каретникова Н.В., Вшивкова И.А.

*Сибирский государственный
технологический университет, Красноярск,
e-mail: robertpen@yandex.ru*

Промышленные способы делигнификации растительного сырья с целью получения технической целлюлозы приводят к значительному загрязнению воздушного и водного бассейнов. Заводы, вырабатывающие сульфитную целлюлозу, в качестве основных реагентов используют диоксид серы, сернистую кислоту и ее соли. Серосодержащие продукты (лигносульфонаты, диоксид серы и др.), неизбежно попадающие при этом в сточную воду и газопылевые выбросы предприятия, заставляет производителей целлюлозы во всем мире отказываться от этого способа производства. Основное количество целлюлозы производится в настоящее время по сульфатному методу. Несмотря на довольно совершенную технологию, потери серы в окружающую среду (в виде диоксида серы, сероводорода, метилсернистых соединений) заставляют и этот способ производства считать экологически неблагоприятным. В качестве альтернативного решения рассматривается делигнификация пероксидами [1, 2].

Однолетние растения во все большем масштабе вовлекаются в химическую переработку, в том числе для производства технической целлюлозы, как возобновляемое сырье с коротким периодом ротации. Эксперименты подтвердили возможность переработки пшеничной соломы по разным вариантам пероксидной делигнификации с получением волокнистых полуфабрикатов приемлемого выхода и качества.

Согласно патенту [3], делигнификацию растительного сырья проводят в системе H₂O₂–H₂O–AcOH–AcOOH–Cat. Кинетика процесса рассмотрена в ряде публикаций [4, 5, 6]. Катализатор Cat – соединения переходных металлов (молибдаты, вольфраматы) и серная кислота,

образующие активный пероксикомплекс, – окисляет уксусную кислоту с образованием перуксусной кислоты и регенерацией катализатора. Параллельно с этим пероксикомплекс разлагается с выделением молекулярного кислорода, при этом также регенерируется катализатор.

Процесс делигнификации протекает с достаточной скоростью при температуре 80...95 °С и включает две группы реакций: окисление лигнина с растворением образующихся продуктов и регенерацией уксусной кислоты; кислотную конденсацию лигнина.

При варке соломы явление конденсации лигнина выражено слабо. Эта особенность обусловлена тем, что макромолекулы лигнина стеблей злаковых растений имеют GSH-структуру [7], синрингильные фрагменты которой не участвуют в реакциях конденсации. Отсутствие конденсационных явлений отмечалось нами ранее [8] при пероксидной делигнификации основной древесины с преобладанием SH-структур в лигнине, тогда как делигнификация сосновой древесины, лигнин которой имеет G-структуру, в тех же условиях сопровождалась значительной конденсацией [5].

Пероксидная делигнификация соломы сопровождается частичным разрушением полисахаридов, что приводит к снижению выхода технической целлюлозы [9]. Наиболее быстро претерпевают изменения арабины. Количество глюканов и ксиланов, основных компонентов твердого остатка, почти равномерно уменьшается в ходе всей варки. Клетчатка устойчива к действию компонентов варочного раствора.

Размеры и форма целлюлозных волокон оказывают существенное влияние на свойства волокнистой суспензии (флокуляцию, реологические свойства и др.) и на качество бумаги и картона (прочность, гладкость и др.). Волокна из стеблей пшеничной соломы значительно отличаются от волокон хвойной древесины основными размерными характеристиками – длиной и шириной, и близки по этим свойствам к либриформным волокнам древесины лиственных пород (березы, осины) [10].

В процессе размолы происходят изменения размеров целлюлозных волокон: заметно уменьшается средние значения их длины, в меньшей степени сокращается ширина. Более чувствительными к размолу по этим характеристикам оказались древесные волокна. В то же время в массе из соломенной целлюлозы зафиксировано большее количество появившейся при размолу «мелочи» – волокон короче 0,2 мм. Влияние способа варки менее заметно по величине, но более однозначно по характеру изменений отразилось на этих показателях: пероксидная целлюлоза оказалась устойчивее к деструктивным воздействиям, чем сульфатная.

По показателю грубости волокон, отношению Дж. Кларком к фундаментальным