

На правах рукописи



БАТИН МАКСИМ ОЛЕГОВИЧ

**ДРЕВЕСИНА, МОДИФИЦИРОВАННАЯ ПОЛИМЕРНЫМИ
КОМПОЗИЦИЯМИ ДЛЯ РЕШЕТЧАТЫХ ПОЛОВ
ЖИВОТНОВОДЧЕСКИХ ПОМЕЩЕНИЙ**

Специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Томск - 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Новосибирский государственный аграрный университет»

Научный руководитель: **Пичугин Анатолий Петрович**
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Хозин Вадим Григорьевич**
доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой «Технологии строительных материалов, изделий и конструкций» ФГБОУ ВПО «Казанский государственный архитектурно-строительный университет»

Покровская Елена Николаевна
доктор технических наук, профессор кафедры «Химия»
ФГБОУ ВПО НИ «Московский государственный строительный университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин)»

Защита состоится « 24 » декабря 2014 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.265.01 при Томском государственном архитектурно-строительном университете по адресу: 634003 г.Томск, пл.Соляная, 2 корпус 5, ауд. 307; тел/факс 8-(3822) 659952.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО Томского государственного архитектурно-строительного университета по адресу: 634003, г.Томск, пл. Соляная, 2 и на сайте http://www.tsuab.ru/upload/filesarchive/files/Dissertacija__file_1_5419.pdf

Автореферат разослан « 27 » октября 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Н.О.Копаница

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Одной из важнейших задач аграрного строительства является устройство долговечных и недорогих полов в животноводческих помещениях. С этой целью в значительных объемах применяется древесина, которая постоянно подвергается механическим воздействиям, истиранию, биологической деструкции и загниванию, поэтому срок службы деревянных полов даже из хвойных пород составляет 1,0-1,5 года. Проблема повышения стойкости древесины в условиях агрессивного воздействия животноводческих сред приобретает большое значение и актуальность в сельскохозяйственном строительстве.

Для продления сроков службы деревянных полов, а так же для замены ценной хвойной древесины на древесину низкосортных лиственных пород были предложены новые технологические решения и устройство полов из модифицированной полимерами древесины. Модифицирование представляет собой сквозную пропитку древесины березы полимерными составами, в результате чего получается новый композиционный материал со свойствами, превышающими показатели исходных веществ.

Не менее интересным направлением совершенствования технологии содержания сельскохозяйственных животных является устройство решетчатых полов в виде платформ с пребыванием над проветриваемыми каналами навозожижеудаления. Внедрение таких решетчатых полов сопряжено с целым рядом проблем: так, пластмассовые решетки разрушаются в течение 1-2 месяцев; чугунные, из-за жесткости, приводят к интенсивной выбраковке животных ввиду заболеваний конечностей, а деревянные, из обычной древесины, быстро насыщаются влагой, деформируются и выходят из строя. Выходом из создавшегося положения может быть изготовление решетчатых полов из модифицированной полимерными композициями древесины.

Однако массовое внедрение нового материала возможно лишь после детальной отработки рецептурно-технологических режимов, тщательного изучения эксплуатационной стойкости, действия полимеров на организм животных в соответствии с санитарно-гигиеническими требованиями. Такой путь исследования обеспечивает научный подход и надежные гарантии к эксплуатации модифицированной древесины в условиях микробиологического поражения, химического загрязнения и механических нагрузок.

Диссертационное исследование выполнялось по программе «Комплексное использование природного сырья», в рамках общероссийской программы 01.87.0.001.003 Минсельхоза Российской Федерации: тема XIV «Разработать методы повышения долговечности и эффективности работы строительных конструкций сельскохозяйственных зданий и сооружений» и по программе 5.02 «Экология, охрана окружающей среды Сибири» в период 2008 - 2013 г, и в соответствии с научно-технической программой Новосибирского государственного аграрного университета «Создание и опытно-промышленное освоение новых энергосберегающих технологий и техники модульного исполнения для производства строительных материалов из местного сырья и промышленных отходов». Исследования проведены в научных лабораториях СО РАН, Новосибирского государственного аграрного университета, НПО «СибГЕО» и др.

Цель работы: разработка составов полимерной композиции и технологических приемов модифицирования древесины лиственных пород для повышения эксплуатационных характеристик решетчатых полов животноводческих помещений.

Основные задачи работы:

1. Произвести анализ причин интенсивного разрушения деревянных элементов полов животноводческих зданий; дать оценку прочностных свойств, биологической и коррозионной стойкости древесины в конструкции полов.

2. Определить основные закономерности формирования структуры композиционных материалов при модифицировании полимерными связующими с различными способами предварительной подготовки пропитываемых составов в условиях воздействия коррозионных сред животноводческих помещений.

3. Провести комплекс лабораторных исследований образцов, стендовые и полигонные испытания экспериментальных деталей пола из модифицированной древесины для определения зависимости прочностных, деформативных свойств и коррозионной стойкости при пропитке различными композициями с добавками направленного действия от структурообразующих и технологических факторов при воздействии эксплуатационных нагрузок и сред.

4. Произвести санитарно-гигиеническую и зооветеринарную оценку предлагаемых методов модифицирования древесины для конструкций решетчатых полов сельскохозяйственных объектов и разработать способы повышения эксплуатационных показателей путем предварительного введения в полимерную композицию наноразмерных составляющих.

5. Выработать методические принципы расчета оптимальной прочности, биологической и коррозионной стойкости деревянных элементов решетчатых полов для применения в условиях эксплуатации и агрессивного воздействия сред животноводческих помещений, а также разработать методы прогнозирования долговечности деревянных полов из модифицированной древесины.

6. Разработать технологию модифицирования древесины низкофенольными композициями с наноразмерными добавками; организовать опытно-производственное внедрение в условиях действующих сельскохозяйственных предприятий.

7. Произвести технико-экономическую оценку эффективности применения коррозионностойких решетчатых полов из модифицированной древесины и разработать Рекомендации производству.

Научная новизна

1. Показано, что введение в состав полимерной композиции 10-15% наноразмерных добавок, состоящих из 30% раствора кремнезоля и 2-4% трехпроцентной дисперсии углеродных нанотрубок позволяет снизить в полтора-два раза количество свободного фенола и формальдегида, что придает материалу экологическую безопасность при обеспечении повышенной водо-, био- и коррозионной стойкости. При этом сохраняются фунгицидные свойства, способствующие длительному сопротивлению эксплуатационных воздействий и агрессивных сред животноводческих помещений.

2. Установлено, что для обеспечения требуемой коррозионной стойкости деревянных элементов решетчатых полов в состав полимерной композиции целесообразно введение 10-15% наноразмерных добавок, состоящих из 30% раствора кремнезоля и 2-4% трехпроцентной дисперсии углеродных нанотрубок (УНТ), что приводит к увеличению прочности материала на 30-40% за счет интенсификации процессов и упрочнения структуры. Данный факт подтвержден результатами термомеханических, термогравиметрических и ИК-спектроскопических исследований.

3. Предложена модель элементарной ячейки массива контактирующих веществ в деревянных элементах решетчатых полов при модификации полимерными составами с наноразмерными добавками направленного действия, обладающих повышенными по сравнению с традиционными физико-механическими и технологическими параметрами, что повышает сопротивляемость древесины и обеспечивает нормальную работу в условиях воздействия агрессивных сред животноводческих помещений.

Практическая значимость

Разработаны и внедрены прогрессивные методы модификации древесины полимерными составами с наноразмерными добавками направленного действия, что обеспечивает значительное уменьшение межремонтных периодов, сокращает трудовые, материальные и энергетические затраты, обеспечивает высокий эффект за счет возможности сохранения деревянных полов сельскохозяйственных сооружений.

Предложены методы качественного улучшения модифицирующих полимерных составов путем введения наноразмерных добавок, способствующих увеличению долговечности и надежности деревянных элементов решетчатых полов животноводческих объектов. Прочность

модифицированной древесины увеличивается на 30-40%, а так же повышается водостойкость за счет гидрофобизации поверхности древесных волокон.

Отработана рациональная рецептура модифицирующих композиций и технологические режимы проведения процессов модификации древесины, обеспечивающие придание фунгицидных свойств полам.

Решена частично проблема эксплуатационной экологической безопасности предложенного материала за счет снижения фенола в 1,5-2 раза.

Разработана технологическая схема модификации древесины полимерными составами с наноразмерными добавками направленного действия, подобрано технологическое оборудование и производственно-технологическая оснастка для проведения работ.

Выпущены «Рекомендации по производству деталей из модифицированной древесины и устройству решетчатых полов» и ВТУ 5381-031-00493391-2014 «Решётчатые полы из модифицированной древесины для животноводческих помещений», для широкого внедрения предлагаемых полов из модифицированной полимерными составами с наноразмерными добавками направленного действия древесины, на основании которых институтом «ЗАПСИБНИПИАГРОПРОМ» разработаны реальные проекты животноводческих зданий для строительства на сельскохозяйственных предприятиях Новосибирской области. Опыт эксплуатации полов из модифицированной полимерными составами с наноразмерными добавками направленного действия древесины показал высокую эффективность разработанных мероприятий.

Реализация результатов исследований

Осуществлен опытно-промышленный выпуск деталей решетчатого пола из древесины модифицированной полимерной композицией на основе фенолоспирта с наноразмерными добавками. При реконструкции животноводческих зданий ОАО «Сибэнергоснабсбыт» и ООО «Агрофирма Осинцевская» деревянные полы по грунту были заменены на решетчатые из модифицированной древесины. Проектной организацией ООО «СтройТехЭкспертПроект» разработаны проекты реконструкции животноводческих помещений в Чановском районе Новосибирской области с использованием технологии размещения животных на решетчатых полах из древесины модифицированной предложенным составом.

Результаты работы в виде методик внедрены в учебный процесс ФГБОУ ВПО «Новосибирский государственный аграрный университет (НГАУ)» при проведении занятий по курсам «Строительные материалы», «Технология содержания крупного рогатого скота».

Личный вклад автора состоит в постановке задач исследования, выборе методов их решения, разработке рецептур составов полимерной композиции и технологических приемов модифицирования древесины, проведении экспериментов и обобщении результатов исследований.

Достоверность основных положений и выводов диссертации определяется большим объемом экспериментальных данных с использованием современных методов научного исследования на аттестованном оборудовании. В работе использованы такие методы анализа материалов, как дериватографический, ИК-спектроскопический анализы, термомеханические исследования и изучение микроструктуры, а также математическое планирование эксперимента.

На защиту выносятся:

- экспериментальное обоснование по формированию полимерных композиций с добавками направленного действия, обеспечивающими высокую проницаемость и антикоррозионные качества пропитываемым деревянным конструкциям полов в условиях воздействия агрессивных сред сельскохозяйственного производства;

- установленные возможности регулирования эксплуатационных свойств модифицированной древесины путем введения наноразмерных добавок в полимерсодержащие

композиции, что обеспечивает высокую проницаемость и взаимосвязь между пропитывающим составом и древесной тканью;

- результаты исследования основных свойств контактных слоев в системе «защищаемая деревянная конструкция пола – полимерная композиция - наноразмерная добавка» в широком диапазоне воздействующих агрессивных факторов;

- результаты опробования и внедрения разработанных составов в производственных условиях, а также технико-экономическую оценку разработанной технологии защиты древесины березы от коррозионного разрушения агрессивных сред животноводческих помещений.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались на ежегодных научно-технических Международных, общероссийских, региональных и межвузовских конференциях и семинарах в г. Новосибирске (НГАУ, НГАСУ, «СтройСиб» на Сибирской Ярмарке), Томске, Казани, Волгограде, Саратове, Челябинске, Одессе в 2009 – 2014 г.

Публикации. Основные результаты научных исследований опубликованы в 25 статьях, в том числе 3 в изданиях, рекомендуемых ВАК; по результатам проведенной работы оформлены заявки на патент.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, основных выводов по работе, списка использованной литературы, включающего 181 наименование, и приложений. Объем работы (без приложений) составляет 178 страниц машинописного текста. Диссертация содержит 53 иллюстрации и 25 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, практическая значимость применения модифицированной полимерными композициями с добавками направленного действия древесины для решетчатых полов животноводческих помещений.

Первая глава «Состояние вопроса и задачи исследований» содержит анализ литературных данных об условиях эксплуатации деревянных полов животноводческих помещений и требованиях, предъявляемых к ним. Показано, что полы подвергаются комплексу механических и физико-химических воздействий, а высокая влажность и агрессивность среды оказывают разрушающее действие, в результате чего деревянные полы из досок служат не более 1-1,5 лет, а деревянные решетки – не более 3-5 месяцев. Основными факторами интенсивного разрушения древесины в полах являются дереворазрушающие грибы. Кроме того, наличие дефектов в полах способствует ухудшению микроклимата животноводческих помещений, приводит к травмированию и выбраковке животных, а также к снижению продуктивности. Выходом из сложившегося положения может быть модифицирование, которое представляет собой сквозную пропитку древесины березы полимерными составами с последующим отверждением, в результате чего получается новый композиционный материал со свойствами, значительно превосходящими показатели исходных веществ.

Рассмотрены технологические особенности модифицирования древесины и её качественные показатели, приобретаемые благодаря введению полимерных композиций. Определено, что оптимальным способом может быть термохимический способ, обеспечивающий высокое качество модифицирования при умеренных энергетических и временных затратах. Этой технологии посвятили свои труды такие ученые и практики, как Н.И.Винник, Ю.А.Золднерс, Э.Э.Пауль, Ф.З.Райчук, А.Б.Шолохов и др.

Особая роль отведена вопросам взаимодействия древесины и полимерных составов при введении различных добавок направленного действия. Исследования в области модифицирования древесины различными составами и композициями последние десятилетия были проведены рядом авторов, среди которых следует отметить труды В.М.Хрулева, К.А.Рощенца, Е.Н.Покровской, Н.А.Машкина, К.Я.Мартынова, Ю.М.Иванова, Г.М.Шутова, А.С.Фрейдина и др. Однако полученные ими результаты исследований и материалы были ориентированы на использование в инженерных сооружениях (например, в градирнях) или на промышленных объектах. В то время как для животноводческих помещений эти вопросы до сих пор не решены. Особенностью эксплуатации полов животноводческих помещений являются противоречивые требования, предъявляемые к ним. Полы должны иметь минимальное водопоглощение, обладать способностью легко и эффективно дезинфицироваться, должны быть коррозионностойкими, но безвредными для животных, по возможности быть гладкими, но нескользкими, обладать незначительной шероховатостью, отвечать повышенным требованиям прочности, но не быть жесткими, обладать хорошей теплоизоляцией и сопротивляться истирающим воздействиям, быть долговечными.

Поэтому главными вопросами, которые поставлены в данном исследовании, являются следующие: на основе анализа причин интенсивного разрушения деревянных элементов полов животноводческих зданий дать оценку прочностных свойств, биологической и коррозионной стойкости древесины в конструкции полов с целью выработки рекомендаций по формированию структуры композиционных материалов из модифицированной полимерными связующими древесины; отработать рецептуру составов и технологию производства работ на основании комплекса лабораторных исследований и полигонных испытаний для свойств и коррозионной стойкости при пропитке различными композициями с добавками направленного действия. Произвести технико-экономическую оценку эффективности применения коррозионностойких решетчатых полов из модифицированной древесины и разработать рекомендации для широкого внедрения.

Вторая глава «*Материалы и методы исследований*» содержит характеристики основных материалов и компонентов, использованных при проведении исследований.

В качестве основных материалов, используемых для полов животноводческих помещений при содержании крупного рогатого скота в условиях Сибири применяется древесина мягких наиболее распространенных лиственных пород - березы и осины. Поэтому в наших опытах исследовалась натуральная и модифицированная древесина березы и осины. Выбор их обусловлен широкой распространенностью на территории Западной Сибири, кроме того они считаются малоценной лиственной древесиной. Береза и осина принадлежат к рассеяно-сосудистым породам с большим количеством сосудов и капилляров с открытыми порами, имеются много сердцевидных лучей, облегчающих прохождение пропиточных растворов в поперечном направлении. В отличие от хвойной древесины клетки березы и осины не содержат смолистых веществ, затрудняющих пропитку. В соответствии с поставленной задачей изготавливались стандартные и нестандартные образцы. Были подготовлены образцы различных размеров, часть которых пропитывалась фенолформальдегидными смолами. Содержание отвержденного полимера в древесине составляло от 5–8% до 20–35%.

В качестве модификаторов древесины использовались водорастворимые фенолформальдегидные смолы марок РС–1014, РС–1066, РС–1189, СФЖ-3013 и фенолоспирты, технические и технологические характеристики которых приведены в таблице 1. Фенолформальдегидные смолы и фенолоспирты представляют собой начальные продукты конденсации фенола с формальдегидом, синтезируемые в щелочной среде. Они имеют небольшую вязкость 12-40 с по вискозиметру ВЗ-4, содержат 48-50% сухого остатка, 2-3% фенола, до 4% свободного формальдегида.

Таблица 1 - Техническая характеристика модификаторов

Марка	Массовая доля, %				Вязкость по ВЗ-4, с	Срок хранения, месяцы
	нелетучих веществ (сухой остаток)	свободного фенола, не более	свободного формальдегида, не более	щелочи		
РС1014	46-52	0,10	0,10	6,0-7,5	17-50	2,1
РС1066	40-41	0,08	0,08	4,5-5,5	12-18	3,2
РС1189	48-49	0,60	0,60	-	8-20	0,5
СФЖ-3013	39-43	0,18	0,18	4,5-5,5	12-18	1,5
Фенолоспирт	42-50	1,50	2,00	1,5-2	13-18	2,0

Исходя из проведенного анализа литературных данных и с учетом специфики решаемых задач, а также возможных вариантов физико-химического взаимодействия в граничных слоях в системе «полимерное покрытие – древесина» в качестве наноразмерных модификаторов поверхности защищаемых деревянных элементов полов были приняты многослойные углеродные нанотрубки в виде водной 3%-ной дисперсии и 30%-ная дисперсия кремнезоля. Удельная поверхность нанотрубок марки С-100 фирмы «Агсета» составляла 119,33 м²/г. Кремнезоль, производимый ОАО «КазХимНИИ», использовался в виде водной 30%-ной дисперсии плотностью 1200 кг/м³ с массовой концентрацией SiO₂ 330-340 г/л и концентрацией Na₂O - 34 г/л, при водородном показателе (pH), равном 10,3.

Испытания защитных композиций и составов осуществлялись по действующим методикам; при этом предпочтение по оптимизации рецептуры и технологическим режимам отдавалось после комплексного анализа, сочетающего химические, физико-механические и физико-химические методы. Основными критериями использования различных методов были сравнительные анализы, показывающие высокие прочностные свойства и коррозионную стойкость в органических растворах и средах животноводческих помещений (углекислота, аммиак, сероводородные ванны и пр.). Кислотно-основные свойства материалов оценивали по показателю pH водных растворов и значению электрохимического потенциала.

Оценку степени активности воздействия наноразмерных составов на модифицируемые материалы и полимерные композиции осуществляли термомеханическим методом на термомеханических весах академика В.А.Каргина. Термомеханические кривые снимались с помощью двухкоординатного потенциометра ДДС-02 М. Измерения деформации осуществлялось с помощью индуктивного датчика (индикаторы часового типа ИЧ-0,01) с точностью до 0,001 мм. Скорость нагрева задавалась равной 2°С/мин с помощью автотрансформатора и синхронного электродвигателя. Нагружение производилось с помощью грузового рычага. Величина нагружения была принята 6 кг/см², при которой древесина разной влажности при комнатной температуре проявляла другие свойства.

Превращение функциональных групп и связей в процессе модификации древесины полимерами и ее старение изучали на 2-х канальном автоматическом спектрометре UR-20. Прибор позволяет регистрировать область спектра 700-3800 см⁻¹. Для оценки структурных изменений в материале при нагревании применялись термические ДТА, ДТГ и ТГ анализы, осуществляемые на дериватографе системы Ф.Паулик-И.Паулик-Л.Эрдей. Исследуемое вещество измельчали (100 мг) и смешивали с 400 мг эталонной навески (А₂О₃). Скорость нагрева электропечи составляла 10 град/мин. Максимальная температура 600 и 1000°С.

Микроструктуру модифицированной древесины изучали с помощью оптической микроскопии в соответствии с ГОСТ 22023-76 "Материалы строительные. Метод

микроскопического количественного анализа структуры". Для анализов использовался микроскоп МИМ-7 с 700-1000 кратным увеличением.

В третьей главе «Выбор и разработка полимерных композиций для модификации древесины и изучение их основных свойств» рассмотрены процессы модификации древесины фенолоспиртами и фенолоформальдегидными смолами, позволяющими улучшить ее физико-механические свойства. Однако древесина, пропитанная этими композициями обладает некоторой токсичностью. Несмотря на свои положительные свойства, такая древесина не может применяться в условиях животноводческих помещений, где предъявляются не только технические, но и повышенные санитарно-гигиенические и зооветеринарные требования. Поэтому важной задачей является создание такой композиции на основе фенолосодержащих компонентов, которая бы имела высокую прочность, водостойкость и коррозионную устойчивость при минимальном содержании фенольных и формальдегидных составляющих, обеспечивающих в то же время фунгицидные характеристики материалу.

На первом этапе были проведены исследования по снижению свободного фенола и формальдегида в пропитывающей композиции. Известно, что наноразмерные добавки, кроме положительного влияния на прочность и коррозионную стойкость материалов, способствуют связыванию фенола и формальдегида, что может в целом снизить их свободный выход в конечном продукте. Поэтому были проведены исследования по совместимости водной дисперсии кремнезоля с исследуемыми смолами и фенолоспиртом, а также жизнеспособность получаемых композиций. Результаты этих испытаний приведены в таблице 2.

Как следует из приведенных данных, водная дисперсия кремнезоля хорошо без расслоения совмещается с фенолоформальдегидной смолой СФЖ-3013 и фенолоспиртом. Остальные смолы не способствуют равномерному распределению кремнезоля, а после перемешивания через некоторое время отмечается расслоение, что недопустимо для пропитывающей (модифицирующей) композиции.

Таблица 2 - Совместимость кремнезоля с фенольными смолами

Наименование марок исследуемых смол	Совместимость с кремнезолом	Жизнеспособность раствора в сутках при следующем соотношении в мас.ч.		
		100:1	100:3	100:5
РС-1066	расслоение	-	-	-
СФЖ-3013	полная	не огранич.	не огранич.	100
РС-1189	расслоение	-	-	-
РС-1024	расслоение	-	-	-
Фенолоспирт	полная	не огранич.	100	30
РС-1014	расслоение	-	-	-

Важной характеристикой модифицирующих составов является величина поверхностного натяжения, т.к. при разбавлении композиции водой необходимо, чтобы значение поверхностного натяжения не превышало этот показатель для дистиллированной воды. В противном случае из-за наличия частиц воды, находящихся в капиллярах древесины, может существенно снижаться качество модифицируемой древесины. В таблице 3 приведены результаты изучения поверхностного натяжения модифицирующих составов различной концентрации.

Таблица 3 - Исследование поверхностного натяжения модифицирующих составов

Вид модифицирующего состава	Плотность, ρ_1 , кг/м ³	Среднее число капель, К	Температура, t °С	Среднее арифметическое значение поверхностного натяжения δ , н/м	Число наблюдений	Среднее квадратическое отклонение, δ , н/м	Коэффициент вариации V , %	Средняя ошибка m , н/м	Показатель точности P , %
Вода дистиллированная	1000	130	17,0	$7,3 \cdot 10^{-2}$	10	-	-	-	-
Состав 10% концентрации	1081	173	17,0	$5,91 \cdot 10^{-2}$	10	$0,103 \cdot 10^{-2}$	1,84	$0,034 \cdot 10^{-2}$	0,53
Состав 20% концентрации	1160	179	17,0	$5,94 \cdot 10^{-2}$	10	$0,107 \cdot 10^{-2}$	1,81	$0,034 \cdot 10^{-2}$	0,57
Состав 30% концентрации	1240	184	17,0	$5,98 \cdot 10^{-2}$	10	$0,111 \cdot 10^{-2}$	1,85	$0,035 \cdot 10^{-2}$	0,59

Степень насыщения объема древесины пропитывающей композицией зависит от вязкости состава и, в очень большой степени, от исходной влажности модифицируемого материала. Оптимальной можно принять влажность исходной древесины от 10 до 15%, что обеспечивает максимальную степень насыщения объема древесины пропитывающим составом в пределах 25-30% (рис.1), а для вязкости композиции - до 30 с по ВЗ-4 (рис.2).

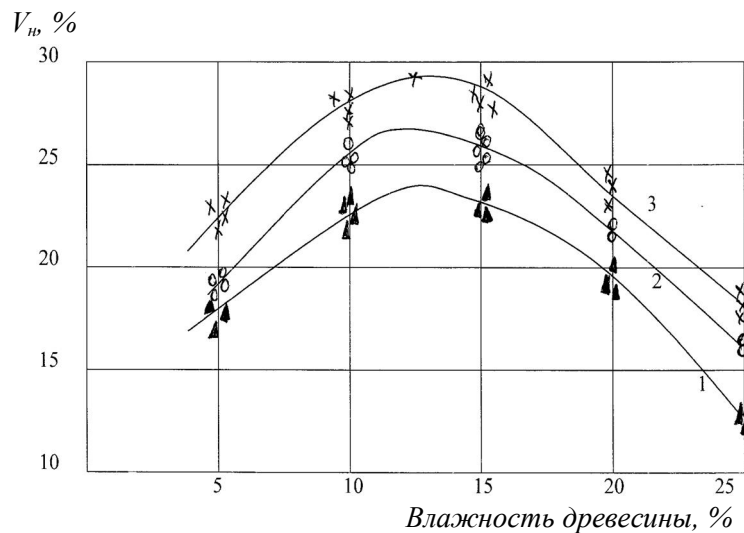


Рис. 1. Влияние влажности древесины на степень пропитки полимерным составом:

1 – вязкость состава >30 с по ВЗ-4; 2 – то же, от 20 до 30 с; 3 – то же < 20с

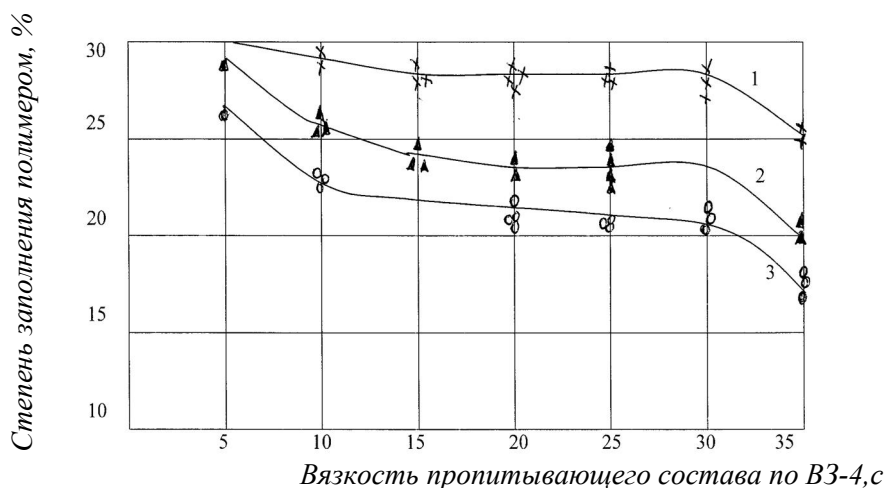


Рис. 2. Влияние вязкости и вида пропитывающей композиции на степень заполнения древесины: 1 – фенолоспирт; 2 – фенолоспирт + кремнезоль; 3 – то же, +УНТ

Вязкие композиции отличаются высоким коэффициентом внутреннего трения, оказывающим влияние на качество модифицирования и глубину проникновения в древесину (рис.3). Достаточно эффективным методом снижения вязкости может быть разбавление модификаторов водой или растворителями, что повышает их проникающую способность, однако это вызывает снижение концентрации сухого остатка в пропитываемом материале. Максимальная степень разбавления должна учитывать не только оптимальные показатели вязкости, обеспечивающие полное и равномерное распределение полимера по всему объему модифицируемой древесины, но и придание новому материалу высоких эксплуатационных свойств: прочности, коррозионной стойкости, биологической устойчивости и экономической целесообразности.

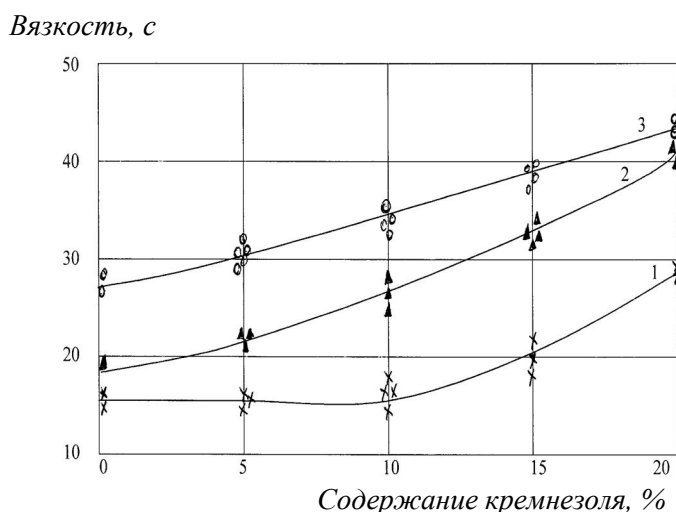


Рис. 3. Влияние добавки кремнезоля на вязкость пропитывающей композиции: 1 – фенолоспирт; 2 – смола РС-1066, СФЖ-3013; 3 – смола РС-1014, РС-1189

При этом особо следует отметить тот факт, что абсолютная прочность всех модифицированных образцов древесины в ходе длительных испытаний всегда имела показатели более чем в два раза выше, чем для не модифицированной древесины. Учитывая тот факт, что

материал пола подвергается механическим воздействиям, но в тоже время он должен быть эластичным и упругим, для всех образцов модифицированной древесины были определены физико-механические показатели (рис.4).

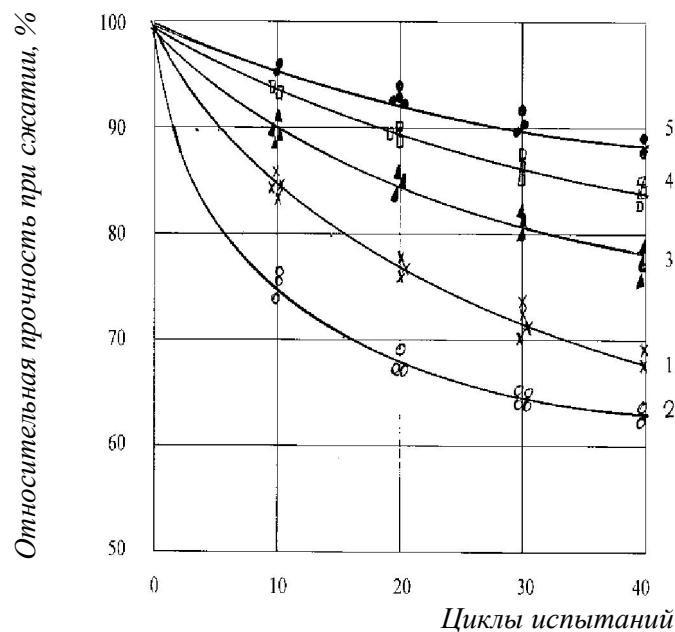


Рис. 4. Относительная прочность модифицированной древесины на сжатие поперёк волокон при циклическом кипячении-высушивании:
 1 – натуральная древесина; 2 – модифицированная фенолоспиртом;
 3 – то же, добавкой 10 % кремнезоль; 4 – то же, с добавкой нанотрубок;
 5 – то же, с добавкой кремнезоль и нанотрубок

Твердость модифицированной древесины существенно зависит от степени насыщения полимером и температуры отверждения. При степени заполнения древесины менее 20% физико-механические свойства почти не отличаются от показателей натуральной древесины. При насыщении древесины полимером свыше 30-35% твердость материала может увеличиваться в 1,3-1,5 раза, что недопустимо по зоогигиеническим требованиям. Степень насыщения древесины модификатором должна быть в пределах от 25 до 30%. Поскольку материалы полов часто подвергаются ударным воздействиям от ног животных были определены показатели сопротивления удару по методике падающего с высоты шарика, ударяющего в образец. Величина прочности материала модифицированной древесины оценивалась по величине пластических деформаций (отпечатков), полученных от вдавливания при ударе стального шарика в поверхность образца.

Важнейшей характеристикой материала для полов животноводческих помещений является способность его сопротивляться воздействию влаги и различных растворов коррозионных сред без допустимого снижения прочности и деформативности. Известно, что при увлажнении древесина изменяет свои геометрические размеры. Если же это происходит в стесненных условиях, например в металлической обойме, то внутри массива материала древесины возникают существенные давления набухания, что может быть зафиксировано специальным прибором пружинного типа. С целью определения данного вида воздействий на модифицированную фенолоспиртом с наноразмерными добавками древесину были выполнены серии испытаний для изучения изменения давления набухания при циклических испытаниях. На рисунках 5 и 6 представлены кривые зависимости давления набухания и свободного разбухания древесины в различных условиях испытаний для различных сочетаний модифицирующих композиций на основе фенолоспирта и наноразмерных добавок направленного действия.

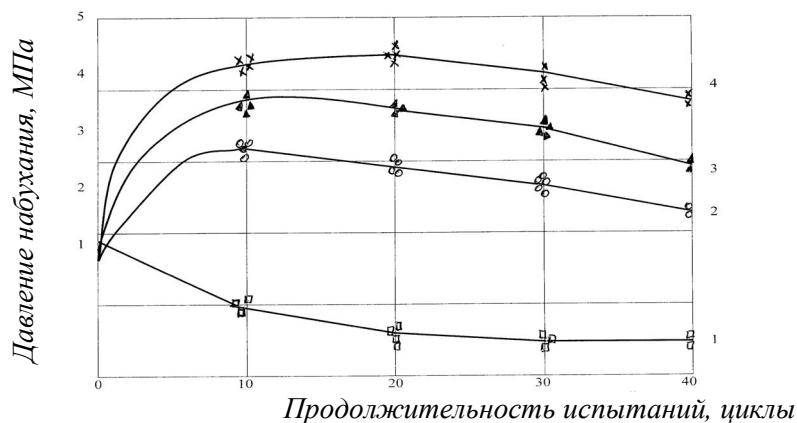


Рис. 5. Изменение давления набухания модифицированной древесины:

- 1 – натуральная древесина; 2 – фенолоспирт;
3 – фенолоспирт + кремнезоль; 4 – то же, + УНТ

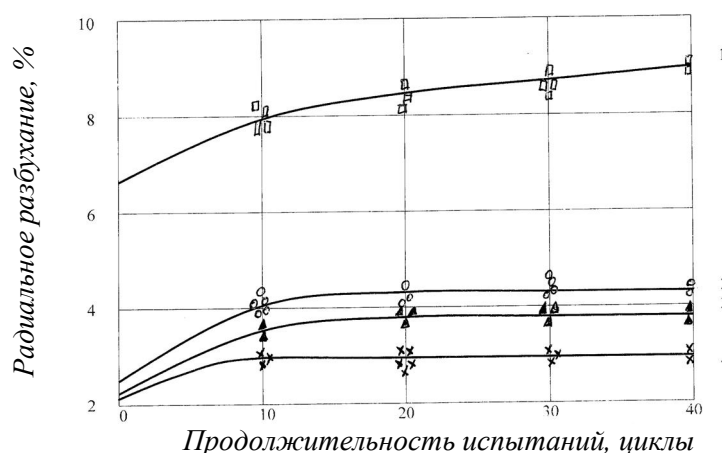


Рис. 6. Изменение свободного разбухания модифицированной древесины:

- 1 – натуральная древесина; 2 – фенолоспирт;
3 – фенолоспирт + кремнезоль; 4 – то же, + УНТ

Результаты показали, что уже при 10-15% содержания полимера древесина становится существенно водостойкой к разбуханию. Степень наполнения древесины модифицирующей композицией зависит от продолжительности и давления в автоклаве или пропитывающем сосуде, что определяет полноту и равномерность заполнения сосудов и капилляров модификатором. Была проведена отработка режимов модифицирования древесины составами на основе фенолоспирта с наноразмерными добавками с фиксированием времени обработки и давления, под которым производилось насыщение материала. Поскольку процесс модифицирования носит затухающий характер во времени, т.е. до максимальной степени насыщения, то необходимо было определить оптимальное значение этих параметров.

Учитывая технологические особенности производственных условий по работе промышленных автоклавов на заводах промышленности строительных материалов по созданию максимального избыточного давления – не более 0,8-1,2 МПа, то экономически выгодным может быть вариант изменения времени пропитки при максимальных значениях путем постепенного снижения давления. Для повышения эффективности работы пропиточных сосудов и исключения воздуха в массиве модифицируемой древесины рекомендовано предварительное создание глубокого вакуума $(8,6-9,4) \cdot 10^{-4}$ Па. Кроме того, и после модифицирования необходимо осуществлять вакуумирование для удаления излишнего количества пропитывающей композиции. Поэтому суммарный технологический процесс складывается из нескольких операций, что по времени составляет от четырех до двенадцати часов. Оптимальные соотношения величины

давления и времени выдержки под давлением при пропитке низковязкими полимерными композициями зависит также от длины пропитываемых изделий.

Для заготовок из древесины березы малых размеров при влажности 10—12% и плотности 600—640 кг/м³ режим «вакуум - давление - вакуум» при следующих параметрах: глубина разрежения—10 мм рт. ст.; время выдержки при вакуумировании — 0,25-0,30 ч; величина давления — 0,4; 0,8 и 1,0 МПа; время выдержки под давлением 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 и 2,00 часа. Для заготовок из древесины березы больших размеров при влажности 10-15% и плотности 580-660 кг/м³ режим «вакуум - давление - вакуум» при параметрах, специально отработываемых дополнительно. В процессе отверждения в структуре древесины компоненты пропиточной композиции реагируют между собой так, что в конечном продукте - модифицированной древесине содержание токсичных веществ значительно меньше.

Перемешивание фенолоспирта с добавками и водой происходит в процессе их перекачивания насосами и заполнения цилиндра пропиточным раствором. После выдержки под давлением раствор откачивался в резервную ёмкость, а цилиндр освобождался от древесины и очищался.

После пропитки осуществлялась термообработка пропитанных заготовок. Режим сушки состоял из нескольких этапов: сначала материал нагревался при высокой влажности (100%) сушильного агента, затем влажность уменьшалась до 30-35%. На следующем этапе сушки влажность материала доводилась до 20-25%. Между этими двумя и последующими этапами материал кратковременно подвергался термовлагообработке для снятия напряжений. Таким образом, производились четыре этапа сушки, по завершению которых влажность пропитанной полимером древесины доводилась до 10%. Четвертый этап сушки и термообработки является дополнительным, по сравнению с режимом сушки натуральной древесины по стандарту, так как в модифицированной древесине возникают более значительные внутренние напряжения, чем в натуральной. После сушки древесины следует этап термообработки при 120°C в течение 2-4 час, необходимый для полного отверждения полимера. Затем следует кратковременный период термовлагообработки при влажности воздуха 100% для снятия усадочных напряжений. С этой же целью последующее охлаждение модифицированной древесины происходит постепенно до температуры 30-40°C в закрытой камере, поэтому суммарное время полного цикла технологического процесса может занимать значительное время.

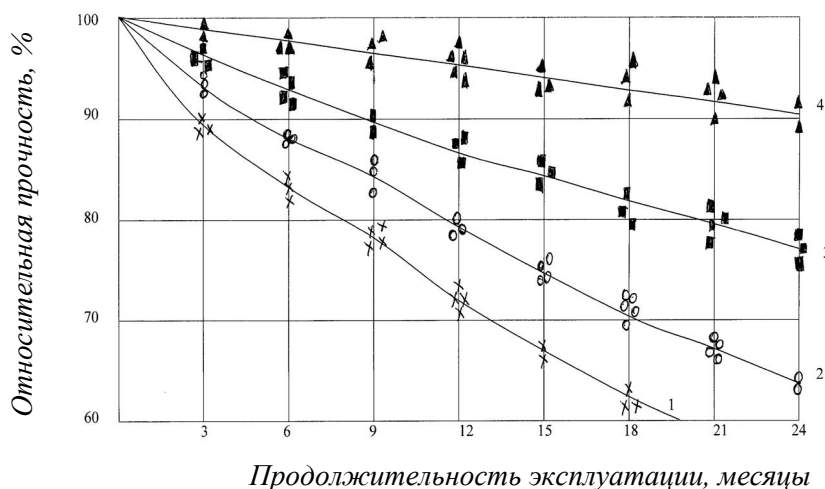


Рис. 7. Изменение прочности модифицированной древесины при эксплуатации в полах животноводческих помещений: 1 – модификация фенолоспиртом; 2 – то же, + КЗ; 3 – то же, + УНТ; 4 – то же, + КЗ и УНТ

Таким образом, рассматривая представленные графики и зависимости свойств модифицированной древесины от воздействия влаги, можно сделать следующий вывод: модифицирующие (пропитывающие) составы существенно влияют на свойства материала,

увеличивая его водостойкость и сопротивляемость к набуханию и свободному разбуханию. Причем, все эти показатели улучшаются уже после насыщения древесины 10-15% полимера по сухому остатку, что соответствует 25-30% насыщению разбавленной композиции (рис.7). Особо следует отметить повышение химической стойкости модифицированной древесины по сравнению с натуральной (табл.4).

Таблица 4 - Стойкость модифицированной древесины в серной кислоте и растворе едкого кали

Показатель	Сосна натуральная	Береза натуральная	Береза модифицированная		
			Феноло- спирт	Феноло- спирт + КЗ	Феноло- спирт + УНТ
Условный предел прочности при сжатии поперек волокон, МПа	<u>15,1</u>	<u>17,5</u>	<u>25,4</u>	<u>25,9</u>	<u>27,1</u>
	6,7	9,4	18,2	20,4	17,2
То же, после 30 сут. выдержки в 0,1 N растворе КОН при 80°C, МПа	<u>12,2</u>	<u>12,1</u>	<u>20,1</u>	<u>21,0</u>	<u>23,4</u>
	3,5	3,6	12,1	12,1	11,5
То же, после 30 сут. выдержки в 1N растворе серной кислоты при 80°C, МПа	<u>8,1</u>	<u>7,0</u>	<u>14,4</u>	<u>16,8</u>	<u>18,0</u>
	2,5	2,4	7,2	9,4	12,9
То же, после 18 мес. выдержки в 0,1N растворе КОН при 20-25°C, МПа	<u>11,0</u>	<u>10,7</u>	<u>22,6</u>	<u>23,2</u>	<u>26,1</u>
	3,1	3,2	16,1	18,9	19,4
Прочность при статическом изгибе, МПа	<u>135,2</u>	<u>168,3</u>	<u>162,1</u>	<u>183,3</u>	<u>192,0</u>
	42,0	53,9	111,2	119,4	124,1
То же, после 30 сут. выдержки в 0,1N растворе КОН при 80°C, МПа	<u>88,1</u>	<u>72,6</u>	<u>168,3</u>	<u>170,0</u>	<u>184,1</u>
	28,4	24,6	84,0	80,8	81,5
То же, после 30 сут. выдержки в 1N растворе серной кислоты при 80°C, МПа	<u>50,2</u>	<u>41,0</u>	<u>104,0</u>	<u>106,2</u>	<u>110,9</u>
	18,9	18,0	56,2	50,4	48,6
То же, после 18 мес. выдержки в 0,1N растворе КОН при 20-25°C, МПа	<u>80,5</u>	<u>70,9</u>	<u>144,0</u>	<u>146,4</u>	<u>161,0</u>
	24,8	21,1	100,6	108,1	126,4

Примечание: в числителе – прочность в абсолютно сухом состоянии; в знаменателе – в водонасыщенном; КЗ - кремнезоль; УНТ - углеродные нанотрубки

Биологические действия материала исследовали с учетом существующих и действующих методик по определению аллергенной активности и раздражающего действия фенолформальдегидных комплексов (порог раздражающего действия по формальдегиду 200 мг/л, фенолу 2000 мг/л), с целью прогноза этих факторов действия анализировали водные вытяжки из модифицированной древесины на присутствие аллергенов. Соотношение площади образцов модифицированной древесины и объема экстрагента 1:1, экспозиция 24 часа.

Результаты анализов вытяжек приведены в табл. 5. В вытяжке из контрольного образца древесины формальдегид не обнаружен, фенол содержится в количестве 0,3 мг/л. С вытяжками, полученными от экспозиции при температуре 50-37°C, из модифицированной древесины, отвержденных при 100-120°C, поставлены компрессионные (лоскутные) аллергодиагностические пробы на лабораторных крысах. Результаты всех кожных проб отрицательные.

Кроме того, было определено содержание вредных веществ в летучих продуктах из модифицированной древесины. Как следует из проведенных исследований, после термической

обработки и отвержения полимера в массиве древесины фенол практически не выделяется, а количество свободного формальдегида значительно ниже предельно допустимых концентраций при различных кратностях воздухообмена и максимально возможной степени насыщенности объема испытываемым материалом.

Таблица 5 - Содержание фенола и формальдегида в водных вытяжках из образцов модифицированной древесины, мг/л

Номер экстракции	Температура настаивания, °С	Фенол			Формальдегид		
		ФС	ФС + кремнезоль	ФС + кремнезоль+ УНТ	ФС	ФС + кремнезоль	ФС + кремнезоль+ УНТ
1	50	100±0,17	21,0±0,14	10,0±0,1	36,1±0,05	7,3±0,21	3,6±0,22
2	37	30,0±0,03	6,1±0,11	3,2±0,03	24,0±0,04	5,6±0,11	2,5±0,1
3	20	21,0±0,09	6,3±0,07	1,0±0,04	23,4±0,01	3,0±0,06	0,8±0,03
4	15	14,0±0,12	2,3±0,13	1,4±0,11	7,3±0,06	1,7±0,12	0,65±0,05
5	10	9,5±0,07	2,0±0,08	1,1±0,02	7,0±0,08	1,5±0,07	0,65±0,01

По результатам проведенных санитарно-гигиенических исследований можно сделать следующие выводы. С гигиенической точки зрения лучшими санитарно-химическими характеристиками обладает древесина, модифицированная фенолоспиртом с комплексными наноразмерными добавками водных дисперсий кремнезоля и УНТ. Независимо от режима отверждения (70-100-120°С) выделение летучих соединений из нее на модели условий животноводческого помещения происходит в количествах, в среднем не превышающих предельно допустимую концентрацию для воздуха рабочей зоны (0,05 мг/м³ по формальдегиду). Результаты этих расчетов показывают, что при модифицировании древесины березы фенолоспиртом с добавками наноразмерных дисперсий кремнезоля и УНТ выбросы токсических веществ минимальны и значительно ниже допустимых нормативных показателей.

Важнейшей характеристикой модифицированной древесины для полов животноводческих зданий является определение её биостойкости. В качестве субстрата были взяты опилки березы натуральной, осины натуральной, древесины березы, модифицированной фенолоспиртом с наноразмерными добавками направленного действия. В субстрат добавляли 5 мл среды Чапека с культурой гриба. В соответствии с поставленной задачей определяли активность развития культуры в зависимости от количества субстрата и температуры. Активность определяли по количеству СО₂, выделяемого микроорганизмами на 2, 5, 11 и 45 день развития.

В результате проведенных исследований по интенсивности обрастания грибами натуральной и модифицированной древесины в динамике можно сделать следующее заключение. Для всех образцов из модифицированной древесины в течение 45 суток отмечена повышенная биостойкость. Особенно хорошо зарекомендовали себя образцы из древесины, пропитанной как чистым фенолоспиртом, так и с добавками наноразмерных компонентов. Независимо от степени пропитки эти образцы не обрастали сапрофитными грибами видов *Alternaria tenuis*, *Stemphilium verruculosum* и имели слабое обрастание пленочным дереворазрушающим грибом *Coniophora cerebella* и др., используемыми при испытаниях сапрофитными грибами (табл. 6).

С учетом полученных данных можно предположить следующий механизм биодеструктивных изменений в древесине и роль при этом токсичных веществ, содержащихся у фенолформальдегидных полимеров. Споры грибов, попадая на поверхность древесины, начинают размножаться. Из спор образуются гифы, которые, ветвясь, дают грибницу, проникающую в древесину. Однако, если у натуральной древесины гидролиз клетчатки с образованием глюкозы протекает с нарастающей скоростью, то у модифицированной древесины он резко

тормозится токсичными компонентами смол, которые оказывают фунгицидное действие на микроорганизмы. И чем больше процент содержания смол в древесине, тем менее активно проникают грибы вглубь материала. Это подтверждают результаты испытаний по определению глубины проникновения грибов в древесину.

Таблица 6 - Интенсивность обрастания образцов грибами

Вид древесины	Модификатор	Содержание полимера в древесине, %	Обрастание поверхности через 45 суток, %	Потеря массы, %	Показатель линейного истирания, %
<i>Coniophora cerebella</i>					
Натуральная древесина березы	-	-	99,8±0,2	30,1±0,13	80,6±0,14
Модифицированная древесина березы	Фенолоспирт	30 10	25,0±0,1 45,0±0,12	9,0±0,14 17,1±0,23	18,4±0,33 25,1±1,1
Модифицированная древесина	Фенолоспирт + КЗ	30 10	37,3±0,15 53,8±0,22	13,7±0,3 18,0±0,12	14,7±1,2 19,1±0,17
Модифицированная древесина	Фенолоспирт +КЗ+УНТ	25	21,8±0,78	13,3±0,36	7,8±0,27
<i>Stachybotrys alternans</i>					
Натуральная древесина березы	-	-	98,9±1,1	29,0±0,33	82,0±1,12
Модифицированная древесина березы	Фенолоспирт	30 10	25,4±1,18 32,3±0,92	13,2±0,65 26,8±1,22	20,1±1,66 36,3±1,5
Модифицированная древесина	Фенолоспирт +КЗ+УНТ	30 10	11,2±0,43 17,4±0,78	9,4±1,1 21,2±0,8	12,0±0,56 18,1±0,33
<i>Alternaria tenuis</i>					
Натуральная древесина березы	-	-	98,2±1,8	27,5±1,4	78,0±0,2
Модифицированная древесина березы	Фенолоспирт	30 10	- -	5,6±1,5 11,3±0,3	8,8±0,9 16,4±1,3
Модифицированная древесина	Фенолоспирт +КЗ+УНТ	30 10	17,4±0,66 26,1±1,8	7,2±1,3 15,3±0,4	3,8±0,43 11,6±1,5

Анализ полученных результатов показывает, что глубина проникновения грибов, судя по накоплению свободных аминокислот и белков, неодинакова в натуральной и модифицированной древесине. У образцов, пропитанных фенолоспиртом, обнаружены лишь следы аминокислот на поверхности древесины, в то время как в натуральной древесине гифы грибов проникали до 10 мм. Аналогичная картина с модифицированной древесиной берёзы при пропитке композицией из фенолоспирта и водных дисперсий кремнезоля и УНТ. В ней в отдельных случаях обнаружено проникновение грибов на глубину до 1 мм, тогда как у образцов из натуральной древесины проникновение грибов сквозное. Результаты и этих исследований показали, что модифицированная древесина биостойкая. Грибы практически не проникали ни в один из исследуемых образцов. В таблице 7 приведены суммарные средние показатели биостойкости модифицированной древесины.

Натуральная древесина не биостойкая, т.к. грибы свободно проникали в неё. Однако, поскольку образцы из натуральной древесины экспонировались вместе с образцами из модифицированной древесины, то влияние свободного токсичного фенола и формальдегида оказывало фунгицидное действие на грибы, поселяющиеся на поверхности древесины, и угнетало их развитие. Особенно это заметно в том случае, когда образцы были только пропитаны смолами, но не подвергались термообработке. Вследствие наличия большого количества токсических веществ в колбе грибы не развивались и не проникали активно вглубь как модифицированной, так и натуральной древесины.

Таблица 7 - Оценка биостойкости древесины березы

№ п/п	Образцы	Содержание полимера, %	Плотность, кг/м ³	Средние значения изменения массы в среде гриба		
				Первоначальное, г	После выдержки, г	Потеря массы, %
1.	Натуральные	-	580-630	5,34-5,68	2,41-2,59	53,7-55,84
2.	Модифицированные	22-25	650-760	5,98-6,60	5,87-6,43	0,85-1,06

Важной характеристикой пола при содержании на нем сельскохозяйственных животных является величина допустимой микробной загрязненности воздуха, которая для коров лактирующих и сухостойного периода составляет 70 тыс. микроорганизмов на 1 м³. Результаты замера количества микроорганизмов на полах из модифицированной древесины приведены в таблице 8. Как следует из приведенных данных, при допустимой норме микробной загрязненности воздуха для коров в пределах 70 тыс. микроорганизмов на 1 м³ воздуха, на полах из модифицированной древесины эти показатели во много раз ниже как в воздухе, так и на полах. А таких опасных для сельскохозяйственных животных микроорганизмов, как кишечная палочка и условно патогенных на экспериментальных полах просто не обнаружено.

Таблица 8 - Микробная обсемененность на полах из модифицированной древесины

Вид пола	Общее число микроорганизмов	Кишечная палочка	В т.ч. условно-патогенные	Грибы
	<u>Воздух помещений</u>			
Обычный	69800	500	Следы	4700
Модифицированный	12700	нет	нет	нет
	<u>Пол</u>			
Обычный	92000	60000	нет	8800
Модифицированный	17000	нет	нет	1300
	<u>Тело животных</u>			
Обычный	260000	150000	Следы	нет
Модифицированный	50000	12000	нет	нет

Таким образом, на основании результатов комплекса проведенных исследований по биологической и эксплуатационной стойкости, а также результатов определения физико-механических свойств, можно констатировать следующее. При модифицировании древесины механические показатели имеют тенденцию к увеличению по сравнению с обычной не модифицированной древесиной. Прочность при сжатии вдоль волокон возрастает на 30-40%, а предел прочности при статическом изгибе у модифицированной древесины в сухом состоянии повышается незначительно, но в увлажненном состоянии это различие доходит почти до полутора-двух крат. Существенно повышается водостойкость. Последнее свойство модифицированной древесины особенно важно для использования ее в качестве панелей решетчатых полов животноводческих помещений.

В четвертой главе «Исследование процесса структурообразования и прогнозирование эксплуатационных свойств модифицированной древесины» приведены результаты изучения физико-химического взаимодействия в модифицированной древесине методами термомеханических, ДТА, ИК-спектроскопических и микроструктурных исследований. Анализ полученных кривых показывает, что введение наноразмерных добавок в виде водных дисперсий кремнезоля и углеродных нанотрубок в состав фенолоспирта существенно увеличивает

его термостабильность и сдвигает начальную стадию деструкции в зону более высоких температур. Кроме того, такой характер кривых свидетельствует о возможном физико-химическом взаимодействии компонентов в процессе отверждения, что можно отнести к положительному эффекту для данного сочетания составляющих пропитывающей композиции. Выполненные исследования по изучению термомеханических параметров модифицированной древесины березы фенолоспиртом с добавками наноразмерных дисперсий кремнезоля и УНТ свидетельствуют о том, что предложенная рецептура пропитывающей композиции является оптимальной, т.к. позволяет существенно повысить термостабильность нового материала.

Введение кремнезоля и УНТ в состав модификаторов для пропитки древесины существенно изменяет характер кривых ДТА и ДТГ с одновременным повышением термостабильности, о чем свидетельствует переход экзоэффектов в зону повышенных температур. Таким образом, проведенные термогравиметрические исследования позволяют сделать вывод о действительно положительном (усиливающем) влиянии этих добавок на эксплуатационные свойства модифицированной древесины. Отмечено также положительное влияние термопрогрева на модифицированную комплексным составом древесину, что создает возможности влиять на свойства древесины путём регулирования вводимых компонентов и последующих режимов отверждения.

Подтверждением сделанных выше выводов могут быть выполненные исследования по определению структурных превращений и изменений в модифицированной древесине методами ИК-спектроскопии, которые могут фиксировать уменьшение или увеличение оптической плотности полос поглощения в области частот от 700 до 3700 см⁻¹.

В ходе модификации древесины микроструктура материала претерпевает существенные изменения, вызванные созданием полимерной пленки на внутренних полостях сосудов и капилляров. Это вызывает структурирование древесной ткани, что отчетливо видно на микрофотографиях срезов модифицированной древесины при увеличении в 150 и особенно в 600 крат. Следует отметить, что особой способностью к созданию упорядоченной структуры обладают образцы древесины, модифицированной комплексной композицией из фенолоспирта с добавками водных дисперсий кремнезоля и углеродных нанотрубок.

Пятая глава «Разработка технологии модифицирования древесины полимерными композициями с добавками» посвящена вопросам практической реализации результатов исследований. Разработана технологическая схема производства изделий из модифицированной древесины полимерной композицией на основе фенолоспирта с наноразмерными добавками водных дисперсий кремнезоля и углеродных нанотрубок с учетом всех технологических этапов: сушка, пропитка и термическая обработка. Был запроектирован цех модификации древесины, выпущены партии изделий и смонтированы в животноводческих помещениях. Окончательная доработка изделий осуществлялась в столярном отделении при изготовлении решеток пола.

Экспертное наблюдение и регулярное обследование в течение нескольких лет показали преимущества решетчатых полов-платформ из модифицированной древесины в помещениях для откорма, телятнике и у взрослых животных. Температура воздуха на этих полах и температура самих полов была выше, чем на чугунных и пластмассовых полах. Особенно в хорошем состоянии на протяжении всего периода наблюдений были помещения для ремонтного молодняка, где отмечено повышение температуры воздуха и полов. Таким образом, следует отметить, что внедрение новых решетчатых полов на платформе из модифицированной полимерной композицией на основе фенолоспирта с наноразмерными добавками водных дисперсий кремнезоля и углеродных нанотрубок древесины является достаточно технологичным и эффективным техническим решением.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Анализ причин интенсивного разрушения деревянных элементов полов животноводческих зданий показал низкую биологическую и коррозионную стойкости древесины в конструкции полов, что вызвано в основном интенсивным ростом дереворазрушающих грибов.

Поэтому для увеличения сроков службы деревянных полов необходимо модифицирование её полимерными связующими путем сквозной пропитки.

2. Установлено, что применение традиционных фенолоформальдегидных модификаторов для защиты древесины эффективно, однако выделяемые при этом свободные фенол и формальдегид не позволяют рекомендовать данные составы для практической реализации. Показано, что введение в состав полимерной композиции 10-15% наноразмерных добавок, состоящих из 30% раствора кремнезоля и 2-4% трехпроцентной дисперсии углеродных нанотрубок позволяет снизить в 1,5-2 раза количество свободного фенола и формальдегида, что придает материалу экологическую безопасность при обеспечении повышенной водо-, био- и коррозионной стойкости. При этом сохраняются фунгицидные свойства, способствующие длительному сопротивлению эксплуатационных воздействий и агрессивных сред животноводческих помещений.

3. Предложены эффективные методы повышения биологической и коррозионной стойкости деревянных элементов решетчатых полов путем модификации полимерными составами с наноразмерными добавками направленного действия, что повышает сопротивляемость древесины и обеспечивает нормальную работу в условиях воздействия агрессивных сред животноводческих помещений. Установлено, что для обеспечения требуемой коррозионной стойкости деревянных элементов решетчатых полов в состав полимерной композиции целесообразно введение 10-15% наноразмерных добавок, состоящих из 30% раствора кремнезоля и 2-4% трехпроцентной дисперсии углеродных нанотрубок (УНТ), что приводит к увеличению прочности материала на 30-40% за счет интенсификации процессов и упрочнения структуры. Данный факт подтвержден результатами термомеханических, термогравиметрических и ИК-спектроскопических исследований.

4. Проведен комплекс лабораторных исследований, включая полигонные испытания экспериментальных деталей пола из модифицированной древесины для определения зависимости прочностных, деформативных свойств и коррозионной стойкости при пропитке композициями с добавками направленного действия при воздействии эксплуатационных нагрузок и сред.

5. Произведена санитарно-гигиеническая и зооветеринарная оценка предлагаемого метода модифицирования древесины для конструкций решетчатых полов сельскохозяйственных объектов и разработаны способы повышения эксплуатационных показателей путем предварительного введения в полимерную композицию наноразмерных составляющих.

6. Разработана технологическая схема модификации древесины полимерными составами с наноразмерными добавками направленного действия и режимы модифицирования древесины фенольными композициями; организовано проектирование животноводческих зданий с экспериментальными полами и опытно-производственное внедрение в условиях действующих сельскохозяйственных предприятий.

7. Осуществлена технико-экономическая оценка эффективности применения коррозионностойких решетчатых полов из модифицированной древесины и разработаны Рекомендации производству.

**Основные положения и результаты диссертационной работы
отражены в следующих публикациях:**

Научные издания по списку ВАК:

1. Пичугин, А.П. Полы из модифицированных полимерными композициями материалов в сельском хозяйстве [Текст] / А.П. Пичугин, М.О. Батин, В.В. Банул // Строительные материалы. 2012. №8, - С.80-82.
2. Пичугин, А.П. Стойкость термонапыляемых полимерных покрытий в средах животноводческих помещений [Текст] / А.П. Пичугин, В.В. Банул, М.О. Батин // Строительные материалы. 2013. №10, -С.26-30.

3. **Батин, М.О.** Биостойкость древесины в решетчатых полах животноводческих помещений [Текст] / **М.О. Батин**, А.П. Пичугин // Мир науки, культуры, образования. 2012. №1, - С.318-320.

**Международные и всероссийские конференции,
периодические печатные издания:**

4. **Батин, М.О.** Пути обеспечения стойкости древесины в полах животноводческих помещений [Текст] / **М.О. Батин**, В.И. Бареев, А.П. Пичугин // Международный сборник научных трудов «Строительное материаловедение: состояние, тенденции и перспективы развития». – Новосибирск, 2011, - С.160-164.

5. **Батин, М.О.** Влияние микроклимата животноводческих помещений на коррозионную стойкость частей зданий [Текст] / **М.О. Батин**, А.П. Пичугин, В.И. Бареев // Там же. - С.184-185.

6. **Батин, М.О.** Свойства модифицированной древесины и технология устройства решетчатых полов в животноводческих помещениях / **М.О. Батин**, В.И. Бареев, А.П. Пичугин // Актуальные проблемы в строительстве: тез. IV Всероссийской научно-технической конференции / Новосиб. гос. архитектур.- стр. ун-т. –Новосибирск, 2011, С.62.

7. Бареев, В.И. Принципы долговременного обеспечения ветеринарно-санитарных показателей полов животноводческих помещений [Текст] / В.И. Бареев, Л.А. Митина, **М.О. Батин**, А.П. Пичугин // Сборник научных трудов по материалам Международной конференции «Проблемы качества строительных материалов и СМК предприятий». – Новосибирск, 2011, - С.74-77.

8. Пичугин, А.П. Технологические особенности получения модифицированной древесины и ее основные свойства [Текст] / А.П. Пичугин, В.И. Бареев, **М.О. Батин** // Материалы VI Международной научно-технической конференции «Надежность и долговечность строительных материалов, конструкций и оснований фундаментов». – Волгоград, 2011, - С.255-257.

9. **Батин, М.О.** Эффективность содержания крупного рогатого скота на полах из полимерсодержащих материалов [Текст] / **М.О. Батин**, В.И. Бареев, И.М. Дзю, Л.А. Митина, А.П. Пичугин // Международный сборник научных статей «Новые технологии в строительном материаловедении». – Новосибирск, 2012, - С.188-192.

10. **Батин, М.О.** Свойства модифицированной древесины с комплексными модификаторами [Текст] / **М.О. Батин**, А.П. Пичугин, В.Ф. Хританков // Сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции «Качество и инновации – основа современных технологий». – Новосибирск, 2012, - С.13-16.

11. **Батин, М.О.** Новые конструктивные варианты деревянных полов животноводческих помещений / **М.О. Батин**, А.П. Пичугин, Л.А. Митина, И.М. Дзю // Актуальные проблемы в строительстве: тез. V Всероссийской научно-технической конференции / Новосиб. гос. архитектур.- стр. ун-т. – Новосибирск, 2012. – С.78.

12. **Батин, М.О.** Экологическая и зоогигиеническая оценка полов животноводческих помещений из модифицированной древесины [Текст] / **М.О. Батин**, А.П. Пичугин, Л.А. Митина // Инновации в жизнь. 2012. №1, - С.34-43.

13. Пичугин, А.П. Экологические проблемы эффективного использования отходов и местного сырья в строительстве [Текст] / А.П. Пичугин, В.И. Грохотов, **М.О. Батин** // Там же. - С.69-78.

14. Пичугин, А.П. Эффективные полимерные покрытия и композиции для защиты объектов сельскохозяйственного назначения [Текст] / А.П. Пичугин, В.Ф. Хританков, **М.О. Батин**, В.В. Банул // Сборник докладов Международной научно-технической конференции «Перспективы развития строительного материаловедения». – Челябинск, 2013, - С.65-68.

15. Пичугин, А.П. Изучение структурных изменений полимерных покрытий методом ИК-спектроскопии [Текст] / А.П. Пичугин, В.В. Банул, **М.О. Батин**, И.К. Касимов // Международный сборник научных трудов «Ресурсосберегающие технологии и эффективное использование местных ресурсов в строительстве». – Новосибирск, 2013, - С.15-18.

16. **Батин, М.О.** Стойкость модифицированной древесины в полах животноводческих помещений [Текст] / **М.О. Батин**, А.П. Пичугин, Л.А. Митина // Там же. - С.61-63.

17. Митина, Л.А. Роль параметров микроклимата животноводческих помещений в коррозионной стойкости и долговечности зданий [Текст] / Л.А. Митина, **М.О. Батин**, А.П. Пичугин // Там же. - С.211-214.
18. **Батин, М.О.** Повышение коррозионной стойкости модифицированной полимерами древесины добавками наноразмерных составов / **М.О. Батин**, А.П. Пичугин, Л.А. Митина // Актуальные проблемы в строительстве: тез. VI Всероссийской научно-технической конференции / Новосиб. гос. архитектур.- стр. ун-т. – Новосибирск, 2013. – С.60.
19. Пичугин, А.П. Изучение структурных изменений полимерсодержащих материалов для полов животноводческих помещений [Текст] / А.П. Пичугин, В.В. Банул, **М.О. Батин**, Л.В. Ильиченко // Международный сборник научных трудов «Инновационные разработки и новые технологии в строительном материаловедении». – Новосибирск, 2014, - С.18-21.
20. **Батин, М.О.** Роль технологических режимов в повышении термостабильности полимерных композитов [Текст] / **М.О. Батин**, В.В. Банул, А.П. Пичугин, М.Г. Алешкевич, В.М. Курдюмова // Там же. - С.155-157.
21. Банул, В.В. Возможности регулирования свойств полимерных композитов нано-размерными добавками [Текст] / В.В. Банул, **М.О. Батин**, С.А. Городецкий, А.П. Пичугин // Там же. - С.193-197.
22. **Батин, М.О.** Производственное внедрение полов из модифицированной древесины в животноводческих помещениях [Текст] / **М.О. Батин**, Л.А. Митина, А.В. Мазгалева, А.П. Пичугин // Там же - С.201-207.
23. Пичугин, А.П. Проектирование решетчатых полов животноводческих помещений из модифицированной древесины / А.П. Пичугин, **М.О. Батин**, Л.А. Митина // Актуальные проблемы в строительстве: тез. VII Всероссийской научно-технической конференции / Новосиб. гос. архитектур.- стр. ун-т. – Новосибирск, 2014. – С.52.
24. Пичугин, А.П. Пропиточные полимерные композиции для повышения коррозионной стойкости пористых материалов [Текст] / А.П. Пичугин, Л.А. Митина, **М.О. Батин**, А.В. Пермина // Материалы научных трудов Четвертых Воскресенских чтений «Полимеры в строительстве». – Казань, 2014, - С.68-70.
25. Пичугин, А.П. Разработка модели совместной работы древесины и полимерного состава [Текст] / А.П. Пичугин, **М.О. Батин**, В.В. Банул // Материалы к международному семинару по моделированию и оптимизации композитов – МОК, посвященному 80-летию Виталия Анатольевича Вознесенского. – Одесса, 2014, - С.224-225.

Подписано в печать 23.10.2014. Формат 60×84.
Бумага офсет. Гарнитура Таймс. Уч.-изд.л. 1,15.
Тираж 120 экз. Заказ №26244

Отпечатано с оригинал-макета автора
Типография ЗАО «Кант»,
630032, г. Новосибирск, ул. Путевая,18.
Тел./факс (383) 351-06-19