

3. ДРЕВЕСИНОВЕДЕНИЕ. МЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 674.02

Г.С. Варанкина

АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ СНИЖЕНИЯ ТОКСИЧНОСТИ И СОКРАЩЕНИЯ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ СКЛЕИВАНИЯ ДРЕВЕСНЫХ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНЫМИ МОДИФИКАТОРАМИ

Введение. Одной из актуальных задач отрасли по производству фанеры и древесных плит является разработка новых низкотоксичных, быстроотверждающихся клеев или совершенствование применяемых связующих с улучшенными свойствами. Изменение свойств клеящих смол эффективно путем их модификации.

На протяжении ряда лет в Санкт-Петербургском лесотехническом университете выполнялись исследования по использованию модифицированных кремнеземным дисперсным порошком, алюмосиликатами и шунгитовыми сорбентами карбамидо- и фенолоформальдегидных смол для склеивания фанеры и древесностружечных плит [Чубинский, Казакевич, 1992; Варанкина, 2001; Чубинский и др., 2007; Мосин, 2012; Чубинский, Варанкина. Формирование..., 2013; Чубинский, Варанкина. Modification..., 2013]. Наиболее эффективными из них являются шунгиты. Минеральный состав и структура шунгитовых пород позволяют достичь значительного снижения эмиссии формальдегида как из клея, так и из готовой продукции, и ускорить процесс отверждения модифицированных связующих.

Методика исследования. В исследовании применяли фенолоформальдегидную смолу СФЖ-3013 и карбамидоформальдегидные клеи КФ-Ж и КФ-МТ-15, в которые вводили либо кремнеземный дисперсный порошок с размером частиц 0,005–0,01 мм, либо алюмосиликаты с размерами частиц 0,2–0,8 мм, либо шунгиты с размерами частиц 0,2–0,8 мм, либо черные сланцы с размерами частиц 0,005–0,2 мм. Химический состав этих минеральных веществ представлен в табл. 1.

Определению подлежали условная вязкость клея через 1 ч после введения модификатора, жизнеспособность клея, продолжительность отверждения и эмиссия формальдегида.

Таблица 1

Химический состав модификаторов

Химический состав шунгитов Карелии, мас. ч., %										
SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	C	Cr ₂ O ₃	C _{орг}
54,50	0,22	2,04	4,62	1,50	0,66	2,07	1,15	31,0	0,03	
59,10	0,02	0,89	4,87	0,28	0,66	3,20	1,40	28,1	0,02	
64,81	0,02	0,79	5,00	0,28	0,64	2,80	1,37	21,8	0,02	
Химический состав алюмосиликатов, %										
SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	FeO	SO ₃	C _{орг}
46,7–52,11	0,05–1,35	8,9–11,59	13,0–13,97	6,69–9,78	0,9–4,81	1,2–1,87	0,8–1,06	0,73–2,85	0,04–1,09	0,93
Химический состав черных сланцев, %										
SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	FeO	SO ₃	C _{орг}
36,32	0,39	4,93	3,25	29,51	3,60	4,44	0,81	0,25	0,03	0,97

Примечание. Данные химического состава шунгитов Карелии расположены в строках по участкам I, II, III.

Исследование проводили с помощью спектрального анализа и электронной микроскопии. Эмиссию формальдегида определяли с помощью газового анализа. Методами электронной микроскопии выявлены микроструктурные особенности шунгитовых сорбентов, определены размеры и форма их полостей и пор.

Результаты исследования. Результаты экспериментальных исследований показывают, что все используемые модификаторы позволяют снизить продолжительность процесса отверждения клея (табл. 2), а алюмосиликаты и шунгитовые сорбенты значительно снижают эмиссию свободного формальдегида как из клея (рис. 1), так и из фанеры и древесностружечных плит. Лучшие результаты достигаются при использовании в качестве модификатора шунгитовых сорбентов размером частиц 0,2 мм. Содержание свободного формальдегида в клее на основе смолы СФЖ-3013 снижается с 0,18 до 0,04 %, а в карбамидоформальдегидном клее – с 0,18 до 0,03 %, продолжительность отверждения сокращается на 6–8 %.

Применение в качестве модификаторов алюмосиликатов и шунгитовых сорбентов позволяет снизить водопоглощение древесностружечных плит, повысить прочность фанеры. Характер влияния модификаторов на прочность фанеры и древесностружечных плит представлен на рис. 4–6. Из рисунков видно, что при увеличении содержания модификаторов в определенном диапазоне прочность продукции увеличивается. Для объяснения природы действия модификаторов проведены исследования методом ИК-спектроскопии (рис. 2) и дифференциально-термического анализа модифицированных клеев (рис. 3).

Анализ полученных спектрограмм показал наличие изменений в структуре клеевой композиции на основе смолы КФ-МТ-15 в результате введения модификатора. Эти изменения проявились в области спектра 2360 см^{-1} и $3640\text{--}3710\text{ см}^{-1}$. Так, в области спектра $3640\text{--}3710\text{ см}^{-1}$ происходило смещение максимума в область более высоких частот. Такое изменение в спектрах происходит в результате упрочнения связи между молекулами связующего, так как считается, что смещение максимума до 15 см^{-1} соответствует увеличению энергии связи молекул связующего на $1,86 \cdot 10^3\text{ Дж/моль}$. Смещение максимума в область более высоких частот происходят и в структуре клеевой композиции на основе смолы СФЖ-3013. Учитывая перечисленные изменения, можно предположить, что в результате введения предлагаемых модификаторов ускоряется перераспределение валентных колебаний ОН-связей с разрывом межмолекулярных и увеличением внутримолекулярных связей, которым отвечает новый максимум в этой области спектра.

Свойства клея

На основе смолы СФЖ-3013						
Модификатор	Количество вводимого модификатора, %	Размеры частиц наполнителя, мкм	Условная вязкость клея через 1 ч после введения модификатора, с	Жизнеспособность клея, ч	Продолжительность отверждения при температуре 105 °С, с	Содержание свободного формальдегида, %
Без модификатора	0	–	40÷130	9–12	579	0,17
Шунгитовые сорбенты	8–10	200–300	76,5	8	441	0,03
Алюмосиликаты	7,8	300	78	7–8	574	0,034
Черные сланцы	7,5	200–500	73–75	6–8	471	0,078
На основе смолы КФ-МТ-15						
Модификатор	Количество вводимого модификатора, %	Размеры частиц наполнителя, мкм	Условная вязкость клея через 1 ч после введения модификатора, с	Жизнеспособность клея, ч	Продолжительность отверждения при температуре 100 °С, с	Содержание свободного формальдегида, %
Без модификатора	0	–	50–80	9–12	70	0,18
Шунгитовые сорбенты	10	200–300	76,5	6–8	47	0,023
Алюмосиликаты	8–10	300	74	7–8	45–50	0,034
Черные сланцы	7,5	200–500	75–83	6–8	43–45	0,064

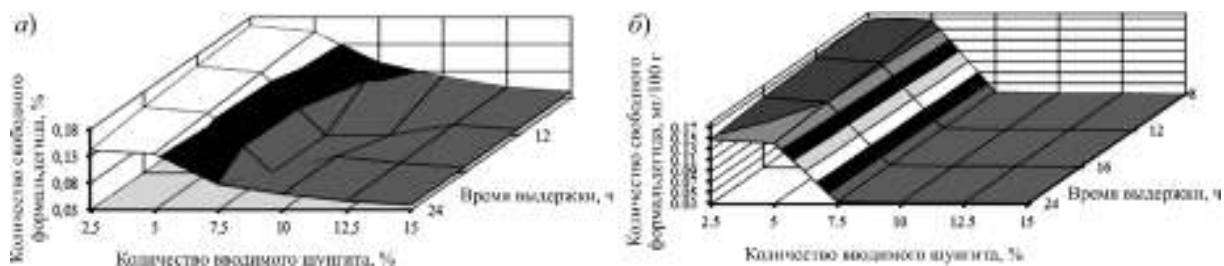


Рис. 1. Зависимость содержания свободного формальдегида в клею на основе а) смолы СФЖ-3013, б) смолы КФ-МТ-15 от количества вводимого шунгита и продолжительности выдержки после приготовления

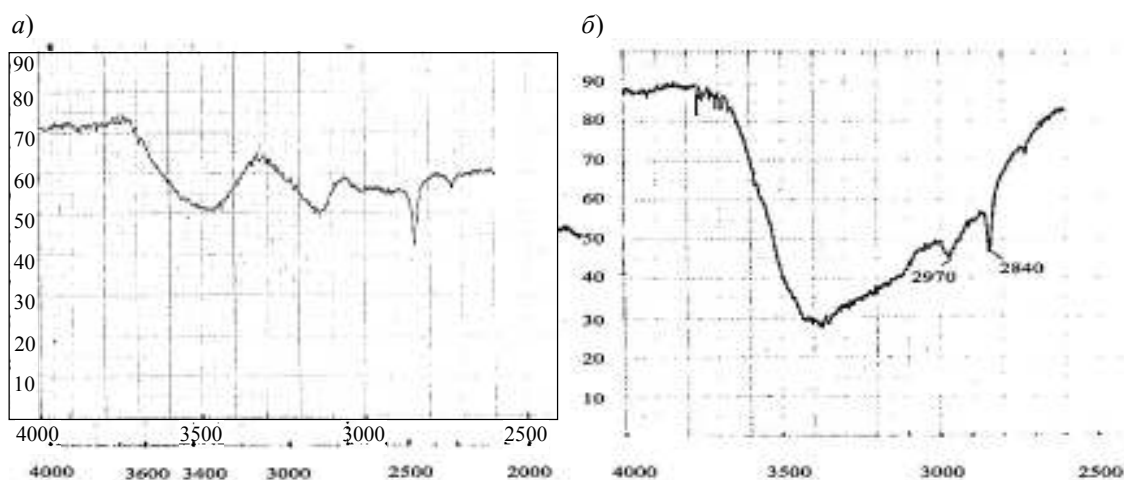


Рис. 2. ИК-спектры клея на основе смолы КФ-МТ-15: а) 10 % шунгитовых сорбентов; б) без шунгитов

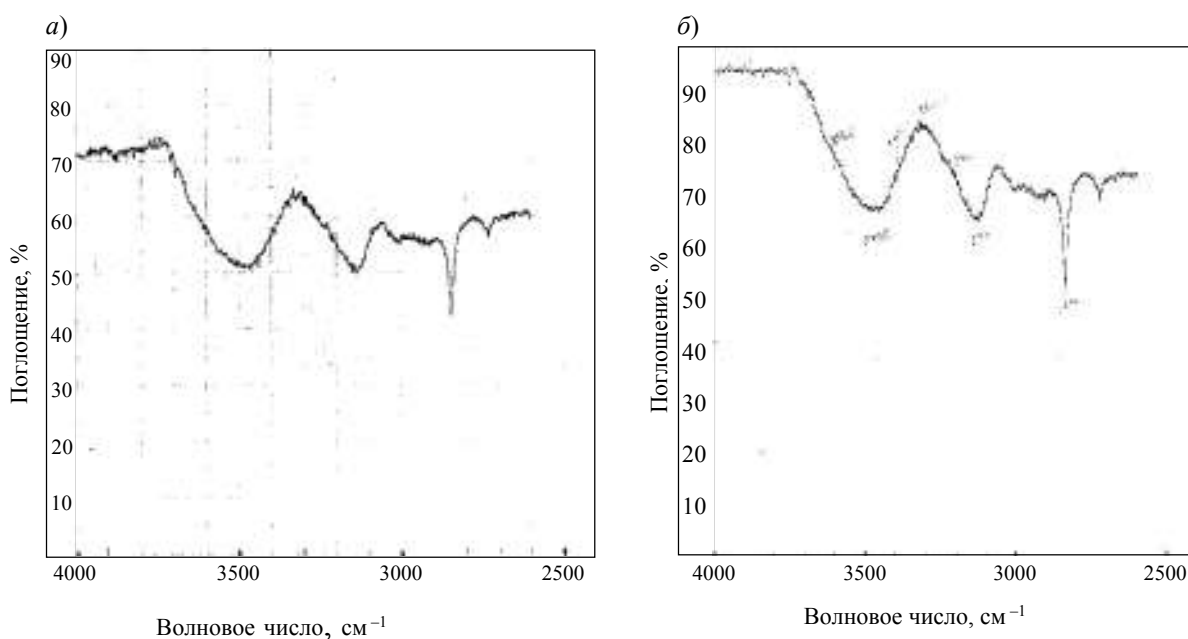


Рис. 3. ИК-спектры смолы СФЖ-3013 с различным содержанием шунгита: а) СФЖ-3013 + 10 % шунгитовых сорбентов; б) СФЖ-3013 без шунгита

Выполненный нами дифференциальный термографический анализ позволяет на основе тепловых процессов и изменения массы при отверждении смол, связанных с удалением связанной воды из каналов и пор сорбентов, определить различные параметры отверждения и термодеструкции. На кривых ДТА (рис. 4), представленных по результатам исследования модифицированного алюмосиликатами карбамидоформальдегидного клея, наблюдается вначале незначительный экзотермический эффект, далее – значительный эндотермический пик при 100 °С. Экзотермический эффект в интервале 100...200 °С вызван реакцией поликонденсации и образованием устойчивой пространственной структуры. На кривых ДТА (рис. 5) фенолформальдегидной смолы эндотермический пик очевиден в интервале 120...200 °С с максимумом при температуре 123 °С. По данным дериватограмм определили степень отверждения смолы СФЖ-3013 при температурах 105 и 160 °С.

Исследование влияния наполнителя на отверждение клея методом дифференциально-термического анализа показало наличие изменений в характере процесса, что позволяет утверждать о возможности уменьшения продолжительности отверждения.

Приведенные термограммы показывают невысокую степень отверждения фенолформальдегидных смол при температуре 100...105 °С и значительно ранние (по температурной шкале) начало и завершение процесса отверждения для карбамидоформальдегидных смол.

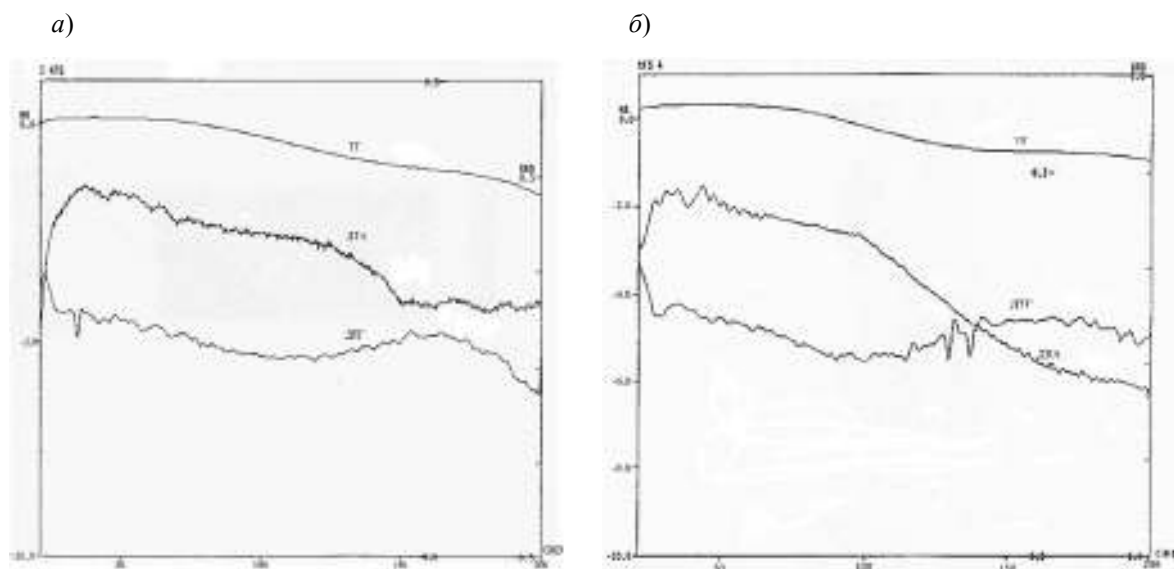


Рис. 4. Термограммы ДТА и ДТГ смолы КФ-МТ-15 с различным содержанием алюмосиликатов:

а) КФ-МТ-15 без алюмосиликатов; б) КФ-МТ-15+10 % алюмосиликатов

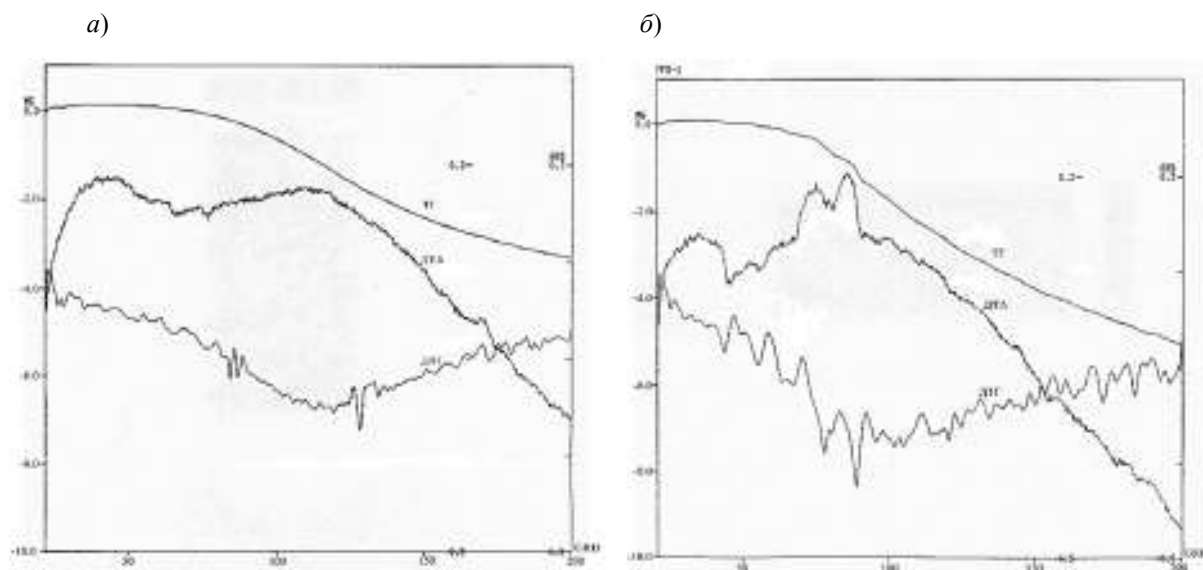


Рис. 5. Термограммы ДТА и ДТГ смолы СФЖ-3013

с различным содержанием алюмосиликатов:

а) СФЖ-3013 без алюмосиликатов; б) СФЖ-3013+10 % алюмосиликатов

Таким образом, исследование методами ИК-спектроскопии и ДТА подтвердило возможность ускорения процесса отверждения связующего при использовании в качестве модификаторов минеральных веществ. Анализ результатов исследований (табл. 1, 2, рис. 1–10) показывает высокую эффективность использования в качестве модификаторов алюмосиликатов и шунгитов.

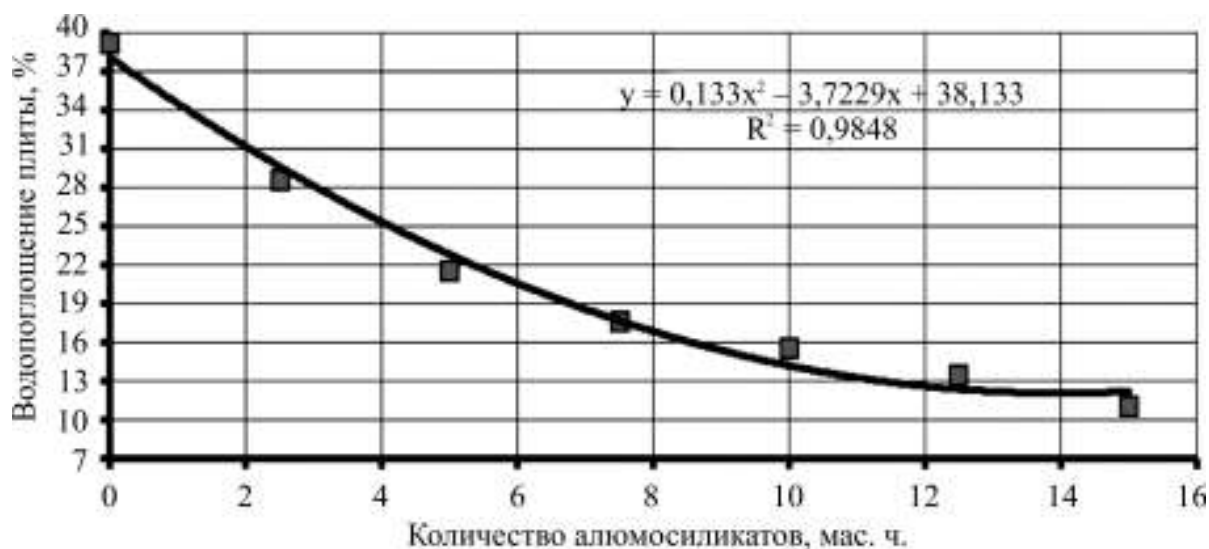


Рис. 6. Зависимость водопоглощения древесностружечных плит от количества алюмосиликатов

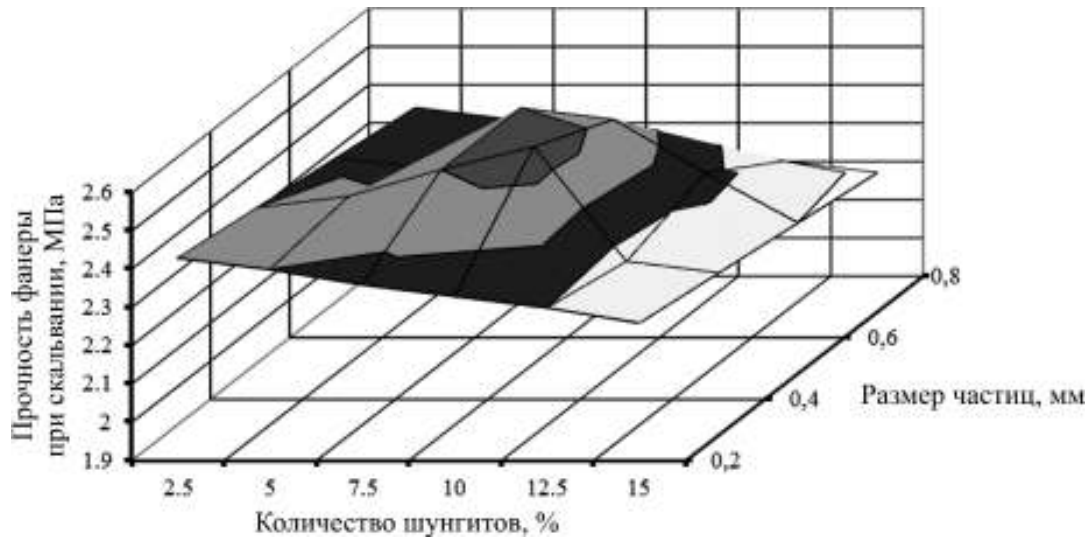


Рис. 7. Зависимость прочности фанеры при скальвании по клеевому слою от количества шунгитов

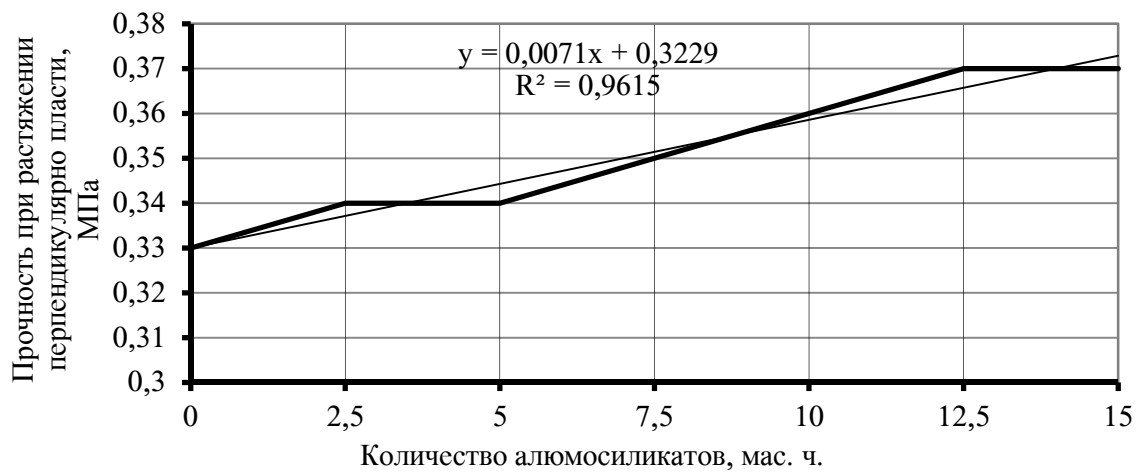


Рис. 8. Зависимость прочности при растяжении перпендикулярно пласти древесностружечной плиты от количества вводимых в смолу КФ-МТ-15 алюмосиликатов

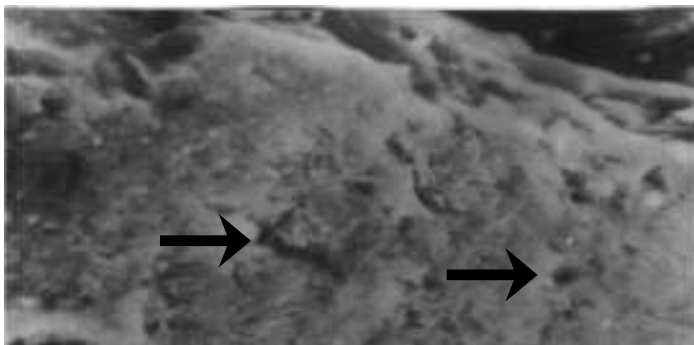


Рис. 9. Шунгит с порами

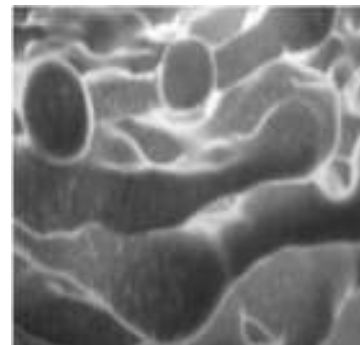


Рис. 10. Каналы на поверхности шунгита (увеличение в 56000 раз)

Положительный эффект по снижению эмиссии формальдегида достигается благодаря, в первую очередь, сорбционной способности алюмосиликатов и шунгитов, представляющих собой кремнеалюмоокислородный каркас у алюмосиликатов и кремнеуглеродистый каркас у шунгитов, которые содержат свободные полости (рис. 9, 10) и способны поглощать свободный формальдегид. У шунгитов эффект усиливается, благодаря его взаимодействию с водой с выделением атомарного кислорода, окисляющего адсорбированные органические вещества с образованием CO_2 и H_2O [Чубинский, Варанкина. Modification..., 2013].

Ускорение процесса отверждения связующего возможно в результате каталитических свойств оксидов щелочных металлов и ионов элементов I и II групп периодической системы Д.И. Менделеева, содержащихся в модификаторах.

Повышение прочности и водостойкости клеевых соединений можно объяснить возрастанием степени структурирования клеев при отверждении, снижением количества гидрофильных метилольных групп, увеличением молекулярной массы при введении в состав клеев как алюмосиликатов, так и шунгитов

Выводы. Введение в состав карбамидоформальдегидных смол, как шунгитовых сорбентов, так и алюмосиликатов, ускоряет процесс их отверждения, благодаря наличию в составе шунгитов реакционноспособных элементов. Применение как шунгитов, так и алюмосиликатов, в качестве модификаторов карбамидоформальдегидных и фенолоформальдегидных смол позволяет снизить их токсичность, благодаря составу, строению и адсорбционным свойствам этого природного материала.

Библиографический список

Варанкина Г.С. Использование черных сланцев в деревообработке // Актуальные проблемы лесного комплекса: сб. науч. тр. Вып. 4. Брянск: БГИТА, 2001. С. 139–142.

Мосин А.В. Новый природный материал шунгит в водоподготовке // Сантехника. Отопление. Кондиционирование. 2012. № 3. URL: www.C-O-K./articles/novyy-prirodnyy-mineral-shungit-v-vodopodgotovke

Чубинский А.Н., Казакевич Т.Н. Склеивание хвойной фанеры при пониженных температурах // Деревообрабатывающая промышленность. 1992. № 4. С. 3–4.

Чубинский А.Н., Варанкина Г.С., Брутян К.Г. Совершенствование технологии склеивания фанеры // Известия СПбГЛТА. 2007. Вып. 179. С. 167–175.

Чубинский А.Н., Варанкина Г.С. Формирование низкотоксичных древесно-стружечных плит с использованием модифицированных клеев // ИВУЗ. Лесной журнал. 2013. Вып. 6. С. 67–72.

Чубинский А.Н., Варанкина Г.С. Modification of urea – formaldehyde resins shungite sorbents. Development and modernization of production university of Bihac, Technical faculty, 2013, pp. 207–211.

Bibliography

Varankina G.S. Using of black shale's in wood processing industry. *Urgent problem of forest sector. Collection of scientific papers*, 2001, no. 4, pp. 139–142. (Rus)

Mosin A.V. New natural material shungite in water treatment. *Plumbing. Heating. Air conditioning*, 2012, no. 3. URL: [www. C-O-K./articles/novyy-prirodnyy-mineral-shungit v-vodopodgotovke](http://www.C-O-K./articles/novyy-prirodnyy-mineral-shungit-v-vodopodgotovke) (Rus)

Chubinskii A.N. Kazakevitch T.N. Softwood plywood gluing at lower temperatures. *Wood processing industry*, 1992, no. 4, pp. 3–4. (Rus)

Chubinskii A.N. Varankina G.S., Brutyan K.G. Improving plywood technology. *Saint-Petersburg Forest Technical Academy Proceedings*, 2007, vol. 179, pp. 167–175. (Rus)

Chubinskii A.N., Varankina G.S. Formation of low toxicity chipboard using modified adhesives. *Forest Journal*, 2013, no. 6, pp. 67–72. (Rus)

Chubinskii A.N., Varankina G.S. Modification of urea-formaldehyde resins shungite sorbents. Development and modernization. Bihac: University of Bihac, 2013, pp. 207–211.

Варанкина Г.С. Анализ эффективности снижения токсичности и сокращения продолжительности склеивания древесных материалов различными модификаторами // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2015. Вып. 210. С. 138–148.

Приведен сравнительный анализ модификаторов, которые могут сократить продолжительность процесса отверждения феноло- и карбаминоформальдегидных клеев. Алюмосиликаты и шунгитовые сорбенты значительно снижают содержание свободного формальдегида как в клеях, так и в готовой продукции. Лучшие результаты получаются при использовании в качестве модификатора шунгитовых сорбентов с размером частиц 0,2 мм. Содержание свободного формальдегида в фенолоформальдегидных смолах уменьшается от 0,18 до 0,04 %, а в карбаминоформальдегидных клеях – от 0,18 до 0,03 %. Время процесса отверждения уменьшается до 6–8 мин.

Ключевые слова: фенол- и карбаминоформальдегидные смолы, модификация, шунгит, черные сланцы, сорбенты, шпон, фанера.

Varankina G.S. Analysis of the effectiveness of emission control and reduce the length of the bonding of wood materials with various modifiers. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotehniceskoj Akademii*, 2015, is. 210, pp. 138–148 (in Russian with English summary).

The results of investigations have shown that all modifiers can reduce the duration of the curing process of the phenol-formaldehyde and urea-formaldehyde adhesives. Aluminosilicates and schungite sorbents considerably reduce the emission of free formaldehyde of adhesives in plywood and particleboard. Best results are obtained when we used as a modifier, schungite sorbents with a particle size of 0.2 mm. The content of free formaldehyde in phenol-formaldehyde resins decreases from 0.18 to 0.04 %, in urea-formaldehyde glue decreases from 0.18 to 0.03 %. Time of curing process Reduce to 6–8 min.

Keywords: phenol- and urea-formaldehyde resin, modification, shungite sorbents, veneer, plywood.

ВАРАНКИНА Галина Степановна – доцент Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова, кандидат технических наук.

194021, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: varagalina@yandex.ru

VARANKINA Galina S. – PhD (Engineering), Associate Professor, St. Petersburg State Forest University.

194021. Institute per. 5. St. Petersburg. Russia. E-mail: varagalina@yandex.ru