

МОДИФИКАЦИЯ СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ДРЕВЕСНО-СТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

В статье рассматриваются физико-химические характеристики модифицированного связующего для производства древесно-стружечных плит с помощью инфракрасной спектроскопии. Выявлено его влияние на качественные показатели готовой продукции.

Ключевые слова: древесно-стружечные плиты, связующее, карбамидоформальдегидные смолы, модификация, ИК-спектроскопия, физико-химические показатели.

G.P. Plotnikova, N.P. Plotnikov, S.V. Denisov

MODIFICATION OF BINDING AGENT FOR WOOD PARTICLE BOARD PRODUCTION

The physical and chemical characteristics of the modified binding agent for the wood particle board production with the help of infrared spectroscopy are considered in the article. Its influence on the quality parameters of the finished product is revealed.

Key words: wood particle board, binding agent, carbamide and formaldehyde gums, modification, IR spectroscopy, physical and chemical indices.

Наиболее распространенными связующими веществами, применяемыми для изготовления ДСтП различного назначения, являются карбамидоформальдегидные олигомеры, благодаря ряду преимуществ: относительно дешевой по сравнению с фенолформальдегидными (примерно 2 раза дешевле), хорошей адгезии к древесине, способности к быстрому отверждению в присутствии ускорителей, сочетанию сравнительно высокой концентрации с пониженной вязкостью.

Для повышения водостойкости связующих считаем целесообразным проведение модификации связующего буроугольным воском, вводимым в состав клея в составе парафиновой эмульсии. Выбор воска обоснован наличием в нем реакционноспособных функциональных групп (ОН, СООН, COOR), а также химических и поверхностно-активных свойств, т.е. способности изменять природу твердой поверхности.

Для исследований использовались следующие материалы:

- 1) смола карбамидоформальдегидная марки «Карбона» 212Д ТУ 2221-870-55778270-2009 [1];
- 2) аммоний хлористый по ГОСТ 2210-73;
- 3) парафин технический Т-1 по ГОСТ 23683-89;
- 4) сырой буроугольный воск «Ремонта Н»;
- 5) вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

В экспериментах использовалась готовая стружка с потоков наружного и внутреннего слоев цеха ДСтП. Определение влажности стружечной массы различных составов велось с помощью анализатора влажности «Влагомер весовой «Sartorius»» путем изменения веса, т.е. отношения веса влажного образца к весу сухого/различных сыпучих материалов [2,3,4].

Смешивание компонентов клея осуществлялось на лабораторном смесителе марки RB-1 производства "CLARE" (КНР) с частотой вращения ротора смесителя 60 мин⁻¹, позволяющего смешивать компоненты плотностью более 1506,7 кг/м³.

Все экспериментальные запрессовки плит проводились на лабораторном прессе марки ВУ301Х1/10 производства "XINXIELI" (КНР); формат плит пресса 400x400 мм при давлении 2,3 МПа. Цикл прессования включал следующие фазы: подъем давления, выдержка на 3 этапах, плавный сброс давления до нуля, выдержка без давления [5].

Полученная плита охлаждалась в течение 24 ч в помещении лаборатории до комнатной температуры, после чего ее раскраивали на образцы и испытывали по стандартным методикам в соответствии с действующими стандартами ГОСТ 10632, 10633, 10634, 10635, 10636

Механические испытания образцов ДСтП производились на контрольно-испытательной разрывной машине марки MWS-10-A с максимальной силовой нагрузкой 10 кН с регулируемой скоростью разрыва 1 мм/мин – 500 мм/мин.

Для идентификации химического состава связующих компонентов использовался ИК-спектрометр с Фурье-преобразованием модели IRPrestige-21 производства SHIMADZU (Япония) с высокочувствительным

детектором: DLATGS с температурным контроллером. Можно применять для идентификации функциональных групп и другие методы [6]. Для оценки физико-механических характеристик древесно-стружечных плит с модифицированным составом связующего определялись следующие показатели: влажность; плотность; разбухание по толщине за 24 ч; предел прочности при изгибе; предел прочности при растяжении перпендикулярно к пласти плиты.

Влияние составов эмульсий на физико-механические свойства древесно-стружечных плит показано на рис. 1–2 [7]. Согласно зависимостям, представленным на этих рисунках, при содержании буроугольного воска в эмульсии до 40 % прочность ДСтП при изгибе увеличивается, разбухание плит по толщине за 24 ч практически не изменяется, а прочность ДСтП при растяжении перпендикулярно к пласти плиты увеличивается до содержания буроугольного воска в эмульсии 60 %, затем эти показатели ухудшаются. Повышение качественных показателей ДСтП связано с увеличением адгезионных и когезионных характеристик стружечно-клеевых композиций за счет образования новых поперечных связей, инициированных увеличением реакционноспособных групп. Снижение качественных показателей ДСтП при увеличении буроугольного воска в эмульсии связано, по-видимому, с ухудшением взаимодействия дисперсных фаз эмульсии со смолой и древесиной.

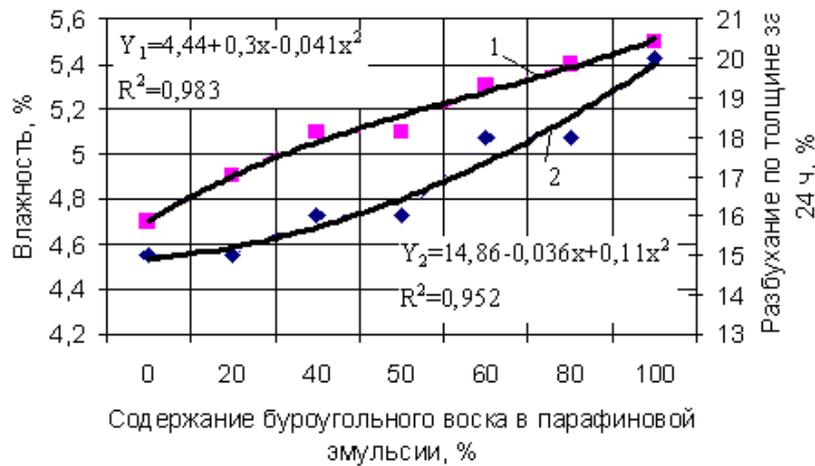


Рис. 1. Зависимость физических характеристик древесно-стружечных плит от состава эмульсий: 1 – влажности, %; 2 – разбухания по толщине за 24 ч, %

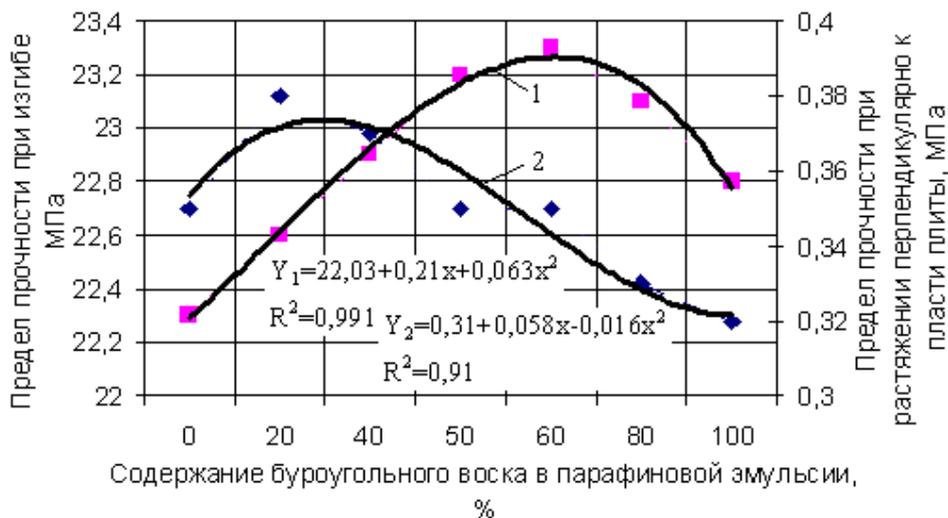


Рис. 2. Зависимость механических характеристик древесно-стружечных плит от состава эмульсий: 1 – предела прочности при изгибе, МПа; 2 – предела прочности при растяжении перпендикулярно к пласти плиты, МПа

Далее попробуем сравнить ИК-спектр карбамидоформальдегидной смолы, модифицированной парафино-буроугольной эмульсией (рис. 3), с ИК-спектром чистой КФС (рис. 4).

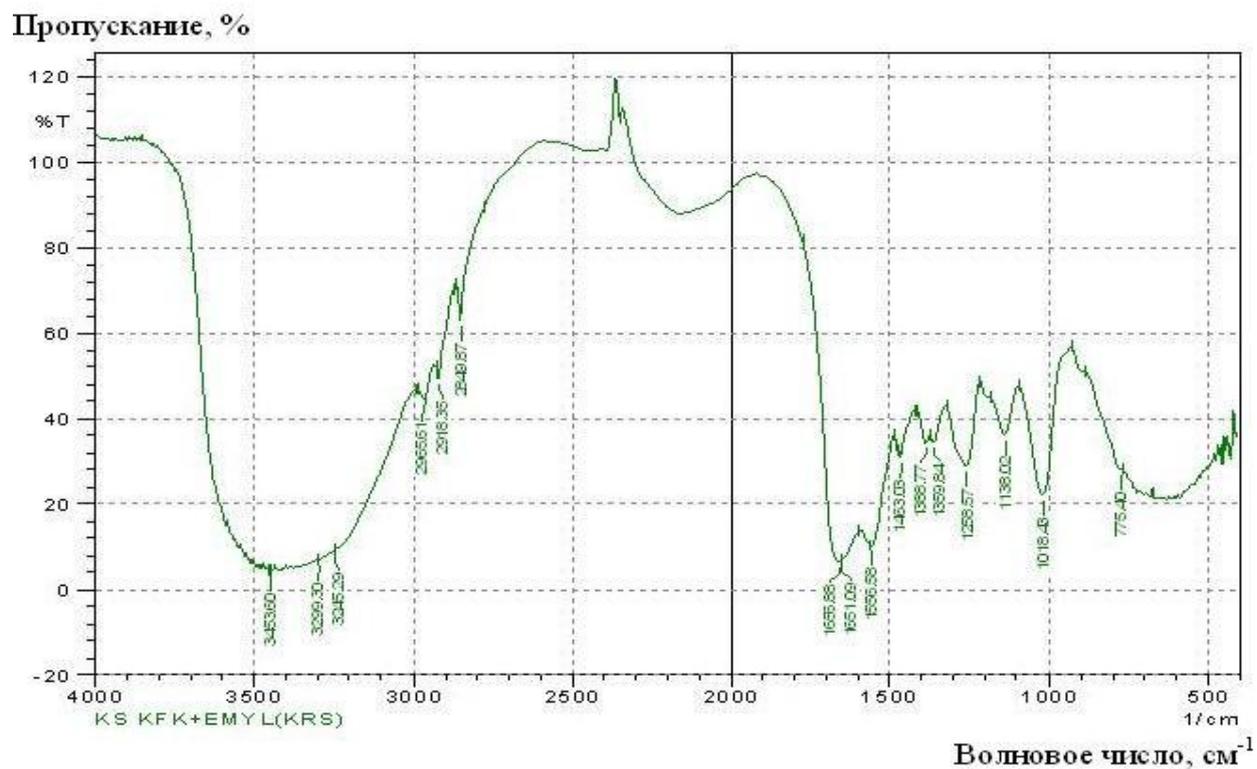


Рис. 3. ИК-спектр КФС, модифицированной парафино-буроугольной эмульсией

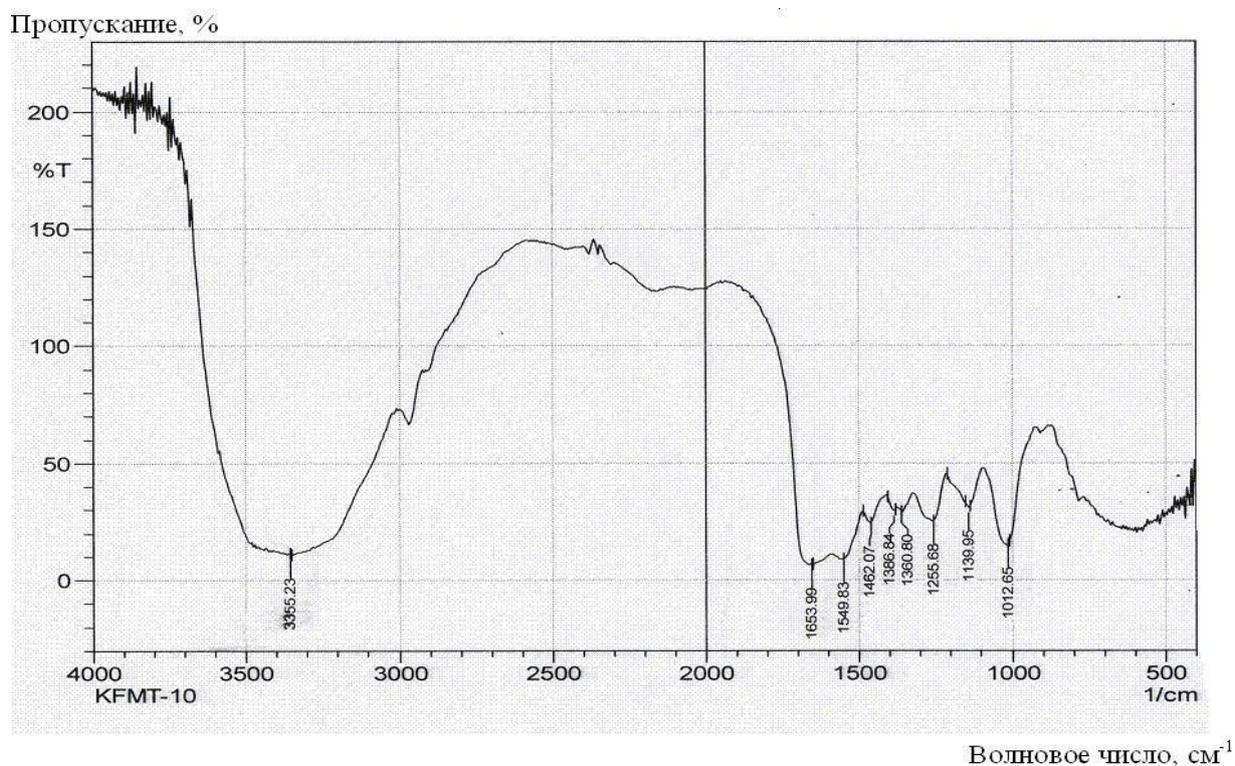


Рис. 4. ИК-спектр чистой КФС

В спектрах обнаружены следующие группы:

1. Полосы переменной интенсивности (рис. 3–4) на частотах 3453,6 и 3355,23 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям гидроксильной группы ОН в спиртах, присущих смоле. Это внутримолекулярная водородная связь.

2. Группа широких полос слабой интенсивности (рис. 3) на частотах 3299,3 и 3245,29 см⁻¹, соответствующая колебаниям связанной ОН группы карбоновых кислот.

3. Полоса сильной интенсивности (рис. 3) на частоте 2965,61 см⁻¹, соответствующая асимметричным валентным колебаниям метильной группы -СН₃- алканов ν_{asCH_3} , присущих кетоэфирам эмульсии.

4. Полосы сильной интенсивности (рис. 3) на частотах 2918,35 и 2849,87 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям метиленовых групп -СН₂-, при этом полоса 2918,35 см⁻¹ соответствует асимметричным колебаниям метиленовых групп ν_{asCH_2} , а полоса 2849,87 см⁻¹ соответствует симметричным колебаниям группы -СН₂- ν_{sCH_2} , присущих смоле и эмульсии.

5. Полосы на частотах (рис. 3) 1656,88; 1651,09; 1556,58 см⁻¹, а также частотах 1653,99 и 1549,83 см⁻¹ (рис. 4), в области карбонильного поглощения соответствующие амидам, присущие КФС. Амиды в этой области имеют две полосы – так называемые полосы «Амид I» и «Амид II». Первая полоса – 1656,88; 1651,09; 1653,99 см⁻¹ – обусловлена сложными колебаниями карбонильной группы, в которых принимают большое участие связь С-N и углы С-С-О и С-N-R. Вторая амидная полоса – 1556,58; 1549,83 см⁻¹ – очевидно связана с деформационными колебаниями N-H. Это составные частоты деформационных колебаний N-H и С-N.

6. Полосы на частотах 1463,03 и 1462,07 см⁻¹ (рис. 3–4) соответствуют ножничным колебаниям группы -СН₂- и антисимметричным деформационным колебаниям метильной группы -СН₃ δ_{as} . Полосы метиленовой и метильной групп накладываются друг на друга и в спектрах разветвленных углеводородов, как правило, трудноразличимы. В этом случае узкая интенсивная полоса метильной группы проявляется в виде плеча.

7. Полосы сильной интенсивности на частотах 1388,77 и 1359,84 см⁻¹ (рис. 3), а также 1388,64 и 1360,80 см⁻¹ (рис. 4), соответствующие спектрам колебаний группы С-О-Н спиртов, присущи смоле.

8. Полосы на частотах 1258,57; 1138,02; 1018,43; 775,4 см⁻¹ (рис. 3), а также 1255,68; 1139,95; 1012,65 см⁻¹ (рис. 4), – это область скелетных колебаний молекулы. Они являются индивидуальной характеристикой каждого вещества. Так, интенсивные полосы поглощения на частотах 1258,57 и 1255,68 см⁻¹ связаны с плоскими деформационными колебаниями группы ОН и валентными колебаниями группы С=О. Полосы сильной интенсивности на частотах 1138,02 и 1139,95 см⁻¹ характеризуют колебания с участием связи С-О в сложных эфирах. Все эти полосы могут быть идентифицированы по высокой интенсивности поглощения. Полосы на частотах 1018,43 и 1012,65 см⁻¹ соответствуют колебаниям, связанным с присутствием группы С-О-Н. Полоса средней интенсивности при частоте 775,4 см⁻¹ соответствует деформационным колебаниям С-Н в соединениях простых эфиров (в молекуле смолы связь N-СН₂-О-СН₂-N).

Сравнивая спектры, можно увидеть, что количество алифатических гидроксильных групп в модифицированной эмульсией карбамидоформальдегидной смоле увеличилось по сравнению со спектром чистой КФС. Об этом свидетельствует группа широких полос слабой интенсивности на частотах 3299,3 и 3245,29 см⁻¹, соответствующих колебаниям связанной ОН группы карбоновых кислот. Также появились новые метиленовые связи в молекуле связующего, о чем говорят полосы сильной интенсивности на частотах 2965,61; 2918,35 и 2849,87 см⁻¹, соответствующих асимметричным валентным колебаниям, присущих кетоэфирам эмульсии. Наличие новых функциональных групп (алифатических гидроксильных) и метиленовых связей в молекуле карбамидоформальдегидного связующего дало нам основание предполагать о возможном увеличении когезионной прочности связующего и адгезионной прочности на границе связующее-древесина, что, в свою очередь, позволяет сделать предположение о том, что это приведет к некоторому увеличению прочностных показателей готовых плит. Таким образом, принимая характеристики водоотталкивающего элемента, буроугольный воск может в данном случае считаться модификатором карбамидоформальдегидных смол.

Зависимости влияния количества эмульсии, вводимой в состав связующего, на физико-механические показатели плит представлены на рис. 5– 6.

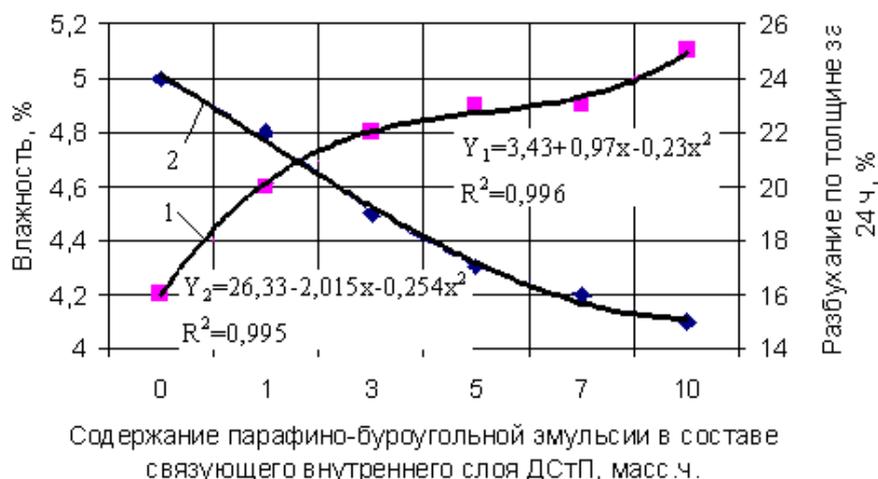


Рис. 5. Зависимость физических характеристик древесно-стружечных плит от содержания эмульсии в связующем внутреннего слоя: 1 – влажности, %; 2 – разбухания по толщине за 24 ч, %

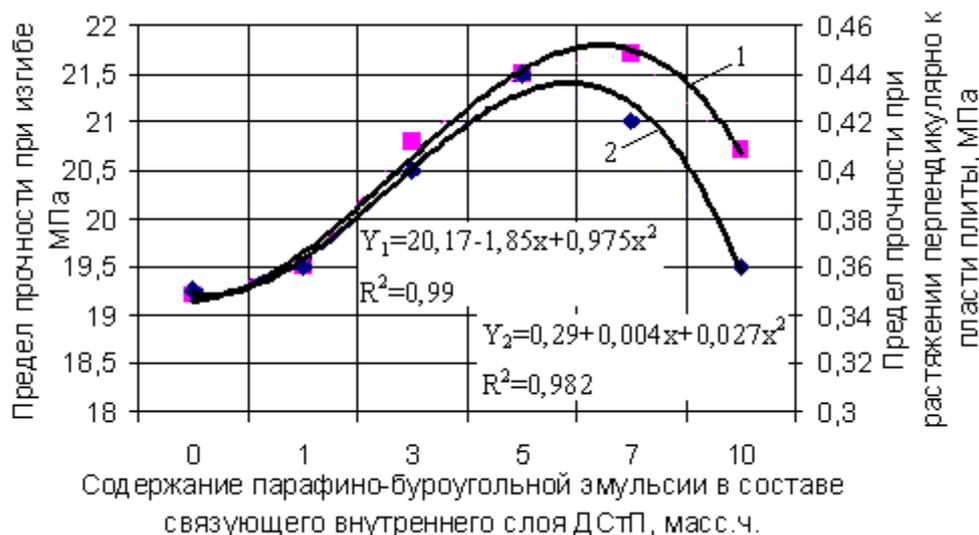


Рис. 6. Зависимость механических характеристик древесно-стружечных плит от содержания эмульсии в связующем внутреннего слоя: 1 – предела прочности при изгибе, МПа; 2 – предела прочности при растяжении перпендикулярно к пласти плиты, МПа

Анализ зависимостей, представленных на рис. 5–6, позволяет сделать заключение, что увеличение содержания эмульсии во внутреннем слое до 5–7 м.ч. приводит к возрастанию влажности плит, что соответственно обуславливает повышение пластичности древесного вещества, улучшает адгезионное взаимодействие клеевой композиции с компонентами древесины, чем и объясняется возрастание прочности древесно-стружечных плит при растяжении перпендикулярно к пласти плиты и изгибе. Кроме этого, наличие в макромолекулах эмульсии карбоксильных групп способствует улучшению адгезионного взаимодействия связующего, модифицированного парафино-буроугольной эмульсией, с компонентами древесины. Прочность плит при растяжении перпендикулярно к пласти плиты зависит от прочности склеивания древесных частиц. При этом увеличение поперечных связей в модифицированном связующем дает нам основание для предположения о возможном повышении когезионной прочности связующего, что подтверждается прочностными характеристиками готовых плит.

Дальнейшее увеличение содержания парафино-буроугольной эмульсии приводит к снижению прочности ДСтП при растяжении перпендикулярно к пласти плиты, что обусловлено также повышением влагосодержания пакета. Дополнительная влага мешает возможной реакции образования сложноэфирной связи с древесным веществом. При содержании эмульсии 10 % влажность стружечно-клеевой массы по влагомеру

«Sartorius» наружных слоев составляет 17,1 %, внутреннего – 13,8 %. Эти значения не соответствуют требованиям технологической инструкции на изготовление плит, так как при такой влажности ковра в процессе прессования может создаться большое давление пара внутри плиты, что приведет к ее расслоению при размыкании термоплит пресса.

Прочность при изгибе этих плит имеет тенденцию к некоторому росту с увеличением содержания эмульсии. Вероятно, это происходит вследствие того, что клеевая композиция при этом расходуется не только для создания контакта между древесными частицами, но и проникает внутрь, изменяя их свойства и характер связей на границе раздела внутреннего и наружных слоев.

Таким образом, модифицированная буроугольным воском эмульсия в составе связующего внутреннего слоя ДСтП в количестве до 5–7 м.ч. на 100 м.ч. связующего способствует увеличению прочностных показателей.

Выдвинутые предположения и результаты экспериментальных исследований дают основание для использования парафино-буроугольной эмульсии в составе связующего для производства древесно-стружечных плит.

Выводы

1. Установлена возможность модификации парафиновой эмульсии буроугольным воском, выбор которого обоснован благодаря наличию реакционноспособных функциональных групп (гидроксильных, карбоксильных, карбонильных) и поверхностно-активных свойств. Подобран оптимальный состав парафиновой эмульсии – парафин/буроугольный воск 60/40, при котором достигаются лучшие физико-технологические свойства связующих и физико-механические свойства готовых плит.

2. Реакционноспособные группы буроугольного воска при модификации карбамидоформальдегидных смол содействуют повышению когезионной прочности связующего, адгезионной прочности на границе раздела связующее-древесина за счет увеличения количества образующихся в процессе отверждения поперечных связей и плотности упаковки макромолекул, что подтверждается хорошими результатами экспериментальных исследований по производству на модифицированном связующем древесно-стружечных плит, соответствующих по качеству требованиям стандартов.

Литература

1. ТУ 2221-870-55778270-2009. Смолы карбамидоформальдегидные для материалов на основе древесины марки «Карбона». Технические условия. – М., 2009. – 15 с.
2. Плотникова Г.П., Денисов С.В., Чельшьева И.Н. Повышение эффективности производства древесно-стружечных плит // Вестн. КрасГАУ. – 2010. – Вып. 7. – С. 152–158.
3. Денисов С.В., Плотникова Г.П., Плотников Н.П. Исследование характеристик и химического состава некондиционного сырья с целью установления возможности его использования в производстве древесно-стружечных плит // Системы. Методы. Технологии. – Братск, 2012. – № 1. – С. 146–153.
4. Исследование характеристик некондиционного сырья для производства древесно-стружечных плит / С.В. Денисов, Г.П. Плотникова, Н.П. Плотников [и др.] // Системы. Методы. Технологии. – Братск, 2012. – № 3. – С. 92–102.
5. Исследование режимов изготовления древесно-стружечных плит с использованием некондиционного сырья / Г.П. Плотникова, Н.П. Плотников, С.В. Денисов [и др.] // Вестн. КрасГАУ. – 2012. – Вып. 11. – С. 192–197.
6. Плотников Н.П., Симилова А.А., Плотникова Г.П. Исследование структуры модифицированных карбамидоформальдегидных смол методом ЯМР-спектроскопии // Вестн. КрасГАУ. – 2012. – Вып. 7. – С. 171–174.
7. Плотникова Г.П., Плотников Н.П., Денисов С.В. Композиция для производства древесно-стружечных плит: пат. № 2440391, заяв. 22.03.2010; опубл. 20.01.2012.

