

УДК 674.816.3

Модификация связующего для использования некондиционного сырья в производстве древесностружечных плит

Г.П. Плотникова^a, Н.П. Плотников^b

Братский государственный университет, ул. Макаренко 40, Братск, Россия

^aangara-galina-pavlovna@mail.ru, ^bn-plotnikov@mail.ru

Статья поступила 13.01.2013, принята 23.04.2013

На территории Сибири находится много мелких и средних лесопильных и деревообрабатывающих предприятий, действующих в настоящее время и ликвидированных в течение последних десяти лет. Отходы таких предприятий по тем или иным причинам не использовались и пролежали на открытом воздухе 1-2 года и более, поскольку их применение затрудняется ввиду несоответствия входному контролю по сырью. Наши исследования посвящены возможности использования такого некондиционного сырья в производстве древесностружечных плит. Для осуществления этой цели необходимо подобрать состав стружечной композиции, состав клеевой композиции (связующего), режимов изготовления, прессования. Статья посвящена возможности и способу модификации связующего вещества для использования указанных выше отходов в составе внутреннего слоя древесностружечных плит. Выявлены основные физико-химические и физико-технологические характеристики связующих, модифицированных парафино-буроугольным воском с помощью ИК-спектроскопии, что позволило прогнозировать улучшение физико-механических показателей готовых древесностружечных плит.

Ключевые слова: древесностружечные плиты, связующее, карбамидоформальдегидная смола, парафино-буроугольная эмульсия, ИК-спектроскопия.

Modification of binder to use off-grade raw materials in chipboard production

G.P. Plotnikova^a, N.P. Plotnikov^b

Bratsk State University, 40 Makarenko st., Bratsk, Russia

^aangara-galina-pavlovna@mail.ru, ^bn-plotnikov@mail.ru

Received 13.01.2013 accepted 23.04.2013

There is a large number of small and medium-sized sawing and woodworking enterprises operating and having been liquidated within the last ten years on the territory of Siberia. Either for the same or another reason, waste products of such enterprises haven't been used and have been kept in the open air for more than a year or two as their utilization is hampered due to their nonconformity to the raw materials incoming inspection. Our research is devoted to the possibility to use such off-grade raw materials in chipboard production. To implement this objective, it is necessary to design the chips composition structure, the glue composition (binder) structure, manufacturing and compressing conditions. The given article considers the possibility and the way of binder modification to use the above mentioned waste products in the structure of chipboards inner layer. The main physical-chemical and physico-technological characteristics of binders modified by paraffin-lignite wax by means of IR-spectroscopy have been revealed and it allowed predicting the increase in physico-mechanical indices of the finished chipboards.

Keywords: chipboards, binder, aminoformaldehyde resin, paraffin-lignite emulsion, IR-spectroscopy.

Введение. Наиболее распространенными связующими веществами, применяемыми для изготовления древесностружечных плит (ДСтП) различного назначения, являются карбамидоформальдегидные олигомеры, имеющие ряд преимуществ: относительная дешевизна (примерно в два раза) по сравнению с фенолформальдегидными аналогами, хорошая адгезия к древесине, способность к быстрому отверждению в присутствии ускорителей, сочетание сравнительно высокой концентрации с пониженной вязкостью.

Они обеспечивают высокую прочность ДСтП, уступая другим смолам, главным образом, в стойкости к одновременному и длительному воздействию влаги

(водостойкости) и повышенной температуре (более 60 °С).

Материалы для исследований:

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

Элементы теории. Согласно отработанной технологии производства ДСтП бесподдонным способом смолы должны соответствовать показателям, указанным в таблице 1.

Требования, предъявляемые к товарной смоле

Наименование показателя	Ед. изм.	Норма по ТУ 2221-870-55778270-2009	Значение показателя
1	2	3	4
Внешний вид		Жидкость от светло-желтого до белого цвета, без посторонних включений	Однородная суспензия белого или молочного цвета
Массовая доля сухого остатка	%	65-69	65,8
Вязкость условная по ВЗ-246 (сопло 4 мм) при 20±5 °С	сек.	70-90	86
Время желатинизации при 100 °С	сек.	40-55	48
Концентрация водородных ионов, рН	ед.	7,0-8,0	7,4
Массовая доля свободного формальдегида, не более	%	0,05	0,03
Предельное смешивание с водой, при котором наблюдается коагуляция по объему, соответственно		1:2-1:3	1:2

К связующему внутреннего слоя предъявляют требования, указанные в таблице 2.

Таблица 2

Требования, предъявляемые к связующему внутреннего слоя

Наименование показателя	Ед. изм.	Значение показателя
1	2	3
Концентрация	%	60-62
Условная вязкость по ВЗ-246	сек.	30-40
Время желатинизации при 100 °С	сек.	40-60
рН	ед.	6,0-7,0
Температура связующего	°С	20-25

Свойствами связующего внутреннего слоя определяются такие характеристики ДСтП, как прочность при растяжении перпендикулярно пласти и разбухание по толщине плит за 24 ч, регламентируемые ГОСТ 10632-2007 «Плиты древесностружечные. Технические условия».

Учитывая, что для внутреннего слоя ДСтП предполагалось использовать некондиционную древесину, обладающую повышенной кислотностью [5 – 7] и, таким образом, изменяющую скорость отверждения связующего без изменения количества отвердителя [8 – 10], было принято решение о включении в состав клеевой композиции внутреннего слоя парафиновой эмульсии, рН которой находится, как правило, в пределах 8-9 ед.

Парафин является смесью высокомолекулярных алкановых (предельных) углеводов нормального и изостроения с небольшой примесью углеводов циклического строения и представляет собой воскоподобные, белые или светловато-желтые пластины с кристаллической структурой. Молекулярная масса парафина – 300-450, в расплавленном состоянии он обладает малой вязкостью, придает моделям пластичность и

устойчивость к образованию трещин. Общая формула парафина – $C_nH(2n+2)$ состава от $C_{18}H_{38}$ до $C_{35}H_{72}$. В производстве древесностружечных плит применяют парафин марки Т-1 по ГОСТ 23683-89 «Парафины нефтяные твердые. Технические условия», который вводят в состав связующего в эмульгированном состоянии (в виде эмульсии) с целью придания гидрофобных характеристик готовой продукции. Обязательным условием использования является содержание масел не более 2,3 %.

Однако парафин является инертным веществом в составе пресс-композиции древесностружечных плит, он отрицательно влияет на качественные характеристики готовых плит. Так, известно, что использование парафина снижает прочность древесностружечных плит при растяжении перпендикулярно пласти.

Учитывая отрицательное влияние парафиновых эмульсий на качественные показатели ДСтП, считаем целесообразным модифицировать эмульсию, а соответственно, и связующее, буроугольным воском. Этот выбор обоснован наличием реакционноспособных функциональных групп (ОН, СООН, COOR), а также химическими и поверхностно-активными свойствами, т. е. способностью изменять природу твердой поверхности.

Методы исследований. Физико-технологические свойства карбамидоформальдегидных смол и клеев на их основе, такие, как водородный показатель рН, время желатинизации при 100 °С, условная вязкость (по ВЗ-246) определялись по методикам, приведенным в ТУ 2221-870-55778270-2009 «Смолы карбамидоформальдегидные для материалов на основе древесины марки «Карбона». Технические условия» [1, 11].

Спектральный анализ химического состава веществ производился с помощью метода инфракрасной (ИК) спектроскопии. Метод ИК-спектроскопии позволяет идентифицировать вещества с аморфной или слабо выраженной кристаллической структурой. Принцип спектроскопии основан на поглощении энергии элек-

ромагнитного излучения молекулами вещества. Поглощение веществом в области инфракрасного излучения происходит за счет колебаний атомов в молекулах. Для каждой функциональной группы (C=O, O-H, CH₂ и пр.) характерны колебания определенной длины волны (соответственно и полос в ИК-спектре). Именно на этих свойствах ИК-спектров основана идентификация соединений по спектральным данным. Метод позволяет выявить определенные функциональные группы. Кроме ИК-, для идентификации функциональных групп может применяться также ЯМР-спектроскопия [12], она дает сопоставимые результаты.

Для идентификации использовался ИК-спектрометр с Фурье-преобразованием модели IRPrestige-21 производства SHIMADZU (Япония) (рис. 1), с высокочувствительным детектором DLATGS, с температурным контроллером.



Рис. 1. ИК-спектрофотометр SHIMADZU (Япония)

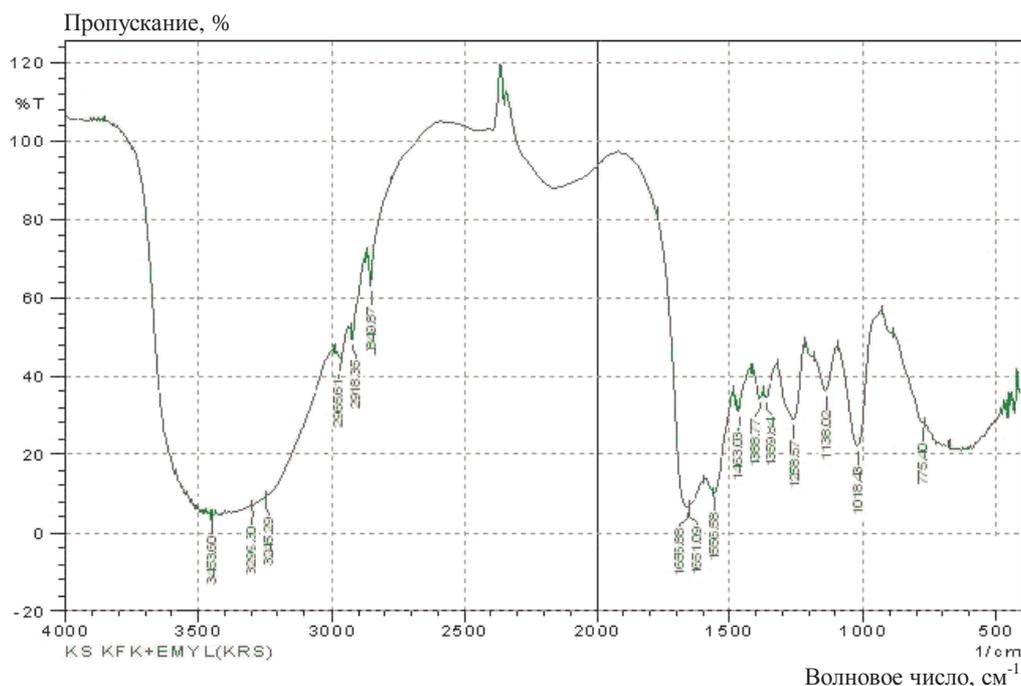


Рис. 3. ИК-спектр КФС, модифицированной парафино-буроугольной эмульсией

Экспериментальная часть. Влияние состава парафино-буроугольной эмульсии на время желатинизации связующего внутреннего слоя представлено на рис. 2.

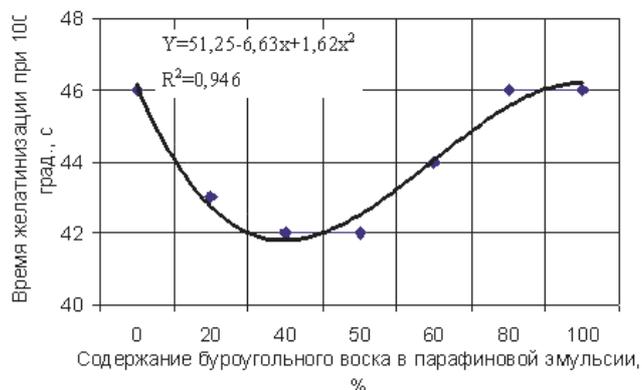


Рис. 2. Зависимость времени желатинизации со смолой и 2,2 % отвердителя по сухому остатку от содержания буроугольного воска в эмульсии

Согласно зависимости, представленной на рис. 2, время желатинизации при добавлении буроугольного воска сначала уменьшается до соотношения парафин/буроугольный воск – 60/40, а при большем добавлении буроугольного воска в состав эмульсии увеличивается. Увеличение желатинизации связующего при содержании буроугольного воска в эмульсии более 50 % объясняется, по-видимому, ухудшением эмульгирования, ухудшением взаимодействия дисперсных фаз парафина, воска и смолы.

Для сравнения химического состава карбамидоформальдегидной смолы (КФС), модифицированной парафино-буроугольной эмульсией, с химическим составом чистой КФС был проведен анализ с помощью инфракрасной спектроскопии. Спектры представлены на рис. 3 и 4.

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 OH в спиртах, присущих смоле. Это внутримолекулярная водородная связь.

2. Группа широких полос слабой интенсивности (рис. 3) на частотах 3299,3 см^{-1} и 3245,29 см^{-1} , соответствующих колебаниям связанной OH группы карбоновых кислот.

3. Полоса сильной интенсивности (рис. 3) на частоте 2965,61 см^{-1} , соответствующая асимметричным валентным колебаниям метильной группы $-\text{CH}_3-$ алканов $\nu_{\text{асCH}_3}$, присущих кетоэфирам эмульсии.

4. Полосы сильной интенсивности (рис. 3) на частотах 2918,35 см^{-1} и 2849,87 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям метиленовых групп $-\text{CH}_2-$, при

этом полоса 2918,35 см^{-1} соответствует асимметричным колебаниям метиленовых групп $\nu_{\text{асCH}_2}$, а полоса 2849,87 см^{-1} – симметричным колебаниям группы $-\text{CH}_2-\nu_{\text{сCH}_2}$, присущие смоле и эмульсии.

5. Полосы на частотах (рис. 3) 1656,88 см^{-1} , 1651,09 см^{-1} и 1556,58 см^{-1} и 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 и 1653,99 см^{-1} обусловлена сложными колебаниями карбонильной группы, в которых принимают большое участие связь C-N и углы C-C-O и C-N-R. Вторая амидная полоса – 1556,58 и 1549,83 см^{-1} , по-видимому, связана с деформационными колебаниями N-H. Это составные частоты деформационных колебаний N-H и C-N.

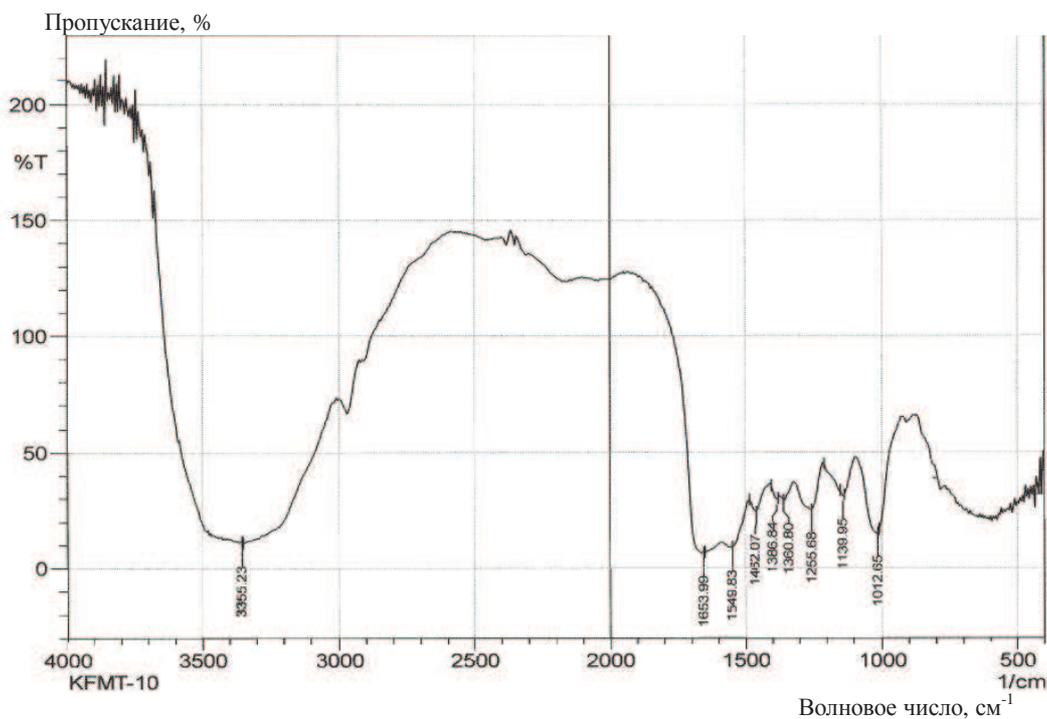


Рис. 4. ИК-спектр чистой КФС

6. Полосы на частотах 1463,03 и 1462,07 см^{-1} (рис. 3, 4), соответствующие ножничным колебаниям группы $-\text{CH}_2-$ и антисимметричным деформационным колебаниям метильной группы $-\text{CH}_3$ $\delta_{\text{ас}}$. Полосы метиленовой и метильной групп накладываются друг на друга и в спектрах разветвленных углеводов, как правило, трудно различимы. 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) и 1388,64, 1360,80 см^{-1} (рис. 4), соответствующие спектрам колебаний группы C-O-N спиртов, присущие смоле.

8. Полосы на частотах 1258,57, 1138,02, 1018,43 и 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 каждо-

го вещества. Так, интенсивные полосы поглощения на частотах 1258,57 и 1255,68 см^{-1} связаны с плоскими деформационными колебаниями группы OH и валентными колебаниями группы C=O. Полосы сильной интенсивности на частотах 1138,02 и 1139,95 см^{-1} характеризуют колебания с участием связи C-O 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 C-O-N. Полоса средней интенсивности при частоте 775,4 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям C-N в эпокси-соединениях простых эфиров (в молекуле смолы связь N-CH₂-O-CH₂-N).

Сравнивая спектры, можно увидеть, что количество алифатических гидроксидов в модифицированной эмульсией карбаминоформальдегидной смоле увеличилось по сравнению со спектром чистой КФС, о чем

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 свидетельствуют полосы сильной интенсивности на частотах 2965,61, 2918,35 и 2849,87 см⁻¹, соответствующих асимметричным валентным колебаниям, присущих кетозфирам эмульсии. Наличие новых функциональных групп (алифатических гидроксильных) и метиленовых связей в молекуле карбамидоформальдегидного связующего дало нам основание предполагать возможное увеличение 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 [13].

Результаты исследований. Выдвинутые предположения и результаты экспериментальных исследований дают основание для использования парафинобуроугольной эмульсии в составе связующего внутреннего слоя для нейтрализации кислотности некондиционного сырья.

Заключение

1) Выдвинутые теоретические предположения и результаты поисковых экспериментальных исследований подтверждают возможность и целесообразность использования некондиционного сырья в производстве древесностружечных плит.

2) Нейтрализацию кислотности некондиционного сырья предложено осуществить созданием новой клеевой композиции внутреннего слоя, включающей, помимо стандартных компонентов, парафиновую эмульсию, модифицированную буроугольным воском, выбор которого обоснован наличием 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.

Литература

1. ТУ 2221-870-55778270-2009. Смолы карбамидоформальдегидные для материалов на основе древесины марки «Карбона»: техн. условия. М.: Изд-во стандартов, 2009. 15 с.
2. ГОСТ 2210-73. Аммоний хлористый: техн. условия. М.: Изд-во стандартов, 1989. 23 с.
3. ГОСТ 23683-89. Парафин технический: техн. условия. М.: Стандартинформ, 2007. 14 с.
4. ГОСТ 6709-72. Вода дистиллированная: техн. условия. М.: Стандартинформ, 2007. 11 с.
5. Плотникова Г.П., Денисов С.В. Исследование характеристик некондиционного сырья. // Труды Братского государственного университета: Сер. Естественные и инженерные науки – развитию регионов Сибири: 2012. Т 2. С. 22-25.
6. Плотникова Г.П., Денисов С.В. Комплексное использование отходов в производстве древесностружечных плит. // Труды Братского государственного университета: Сер. Естественные и инженерные

науки – развитию регионов Сибири: 2010. Т 2. С. 294-298.

7. Плотникова Г.П., Денисов С.В. Использование отходов некондиционной древесины в производстве древесностружечных плит. // Труды Братского государственного университета: Сер. Естественные и инженерные науки – развитию регионов Сибири: 2011. Т 2. С. 224-226.
8. Плотникова Г.П., Плотников Н.П., Денисов С.В. Исследование возможности использования некондиционного сырья в производстве древесностружечных плит // Вестн. Крас. гос. агр. ун-та. 2012. Вып. 8. С. 191-195.
9. Плотникова Г.П. Использование отходов гниющих заготовок в производстве древесностружечных плит // Перспективные инновации в науке, образовании, производстве и транспорте 2010: материалы междунар. науч.-практ. интернет-конф. SWORD. Одесса, 2010. Т. 23. С. 67-69.
10. Плотникова Г.П., Денисов С.В., Челышева И.Н. Повышение эффективности производства древесностружечных плит // Вестн. Крас. гос. агр. ун-та. 2010. Вып. 7. С. 152-158.
11. Плотникова Г.П., Плотников Н.П., Денисов С.В., Челышева И.Н. исследование режимов изготовления древесностружечных плит с использованием некондиционного сырья // Там же. 2012. Вып.11. С. 192-197.
12. Плотников Н.П., Симикова, А.А., Плотникова Г.П. Исследование структуры модифицированных карбамидоформальдегидных смол методом ЯМР – спектроскопии // Там же. Вып. 7. С. 171-174.
13. Плотникова Г.П., Плотников Н.П., Денисов С.В. Композиция для производства древесностружечных плит: пат. № 2440391 Рос. Федерация. № 201011084705; заявл. 22.03.10; опубл. 20.01.12.

References

1. Specifications 2221-870-55778270-2009. Aminoformaldehyde resin to produce materials based on Karbon brand wood. M.: Izd-vo standartov. 15 s.
2. State standard (GOST) 2210-73. Ammonium chloride: specifications. M: Izd-vo standartov, 1989. 23 s.
3. State standard (GOST) 23683-89. Commercial paraffin: specifications. M: Standartinform, 2007. 14 s.
4. State standard (GOST) 6709-72. Distilled water: specifications. M: Standartinform, 2007. 11 s.
5. Plotnikova G.P., Denisov S.V. Study of substandard raw materials characteristics // Trudy Bratskogo gosudarstvennogo universiteta: Ser.: Estestvennye i inzhenernye nauki – razvitiyu regionov Sibiri. 2012. T. 2. S. 22-25.
6. Plotnikova G.P., Denisov S.V. Complex use of waste in chipboard production // Trudy Bratskogo gosudarstvennogo universiteta: Ser.: Estestvennye i inzhenernye nauki – razvitiyu regionov Sibiri. 2010. T. 2. S. 294-298.
7. Plotnikova G.P., Denisov S.V. Use of substandard wood waste in chipboard production // Trudy Bratskogo gosudarstvennogo universiteta: Ser.: Estestvennye i inzhenernye nauki – razvitiyu regionov Sibiri. 2011. T. 2. S. 224-226.
8. Plotnikova G.P., Plotnikov N.P., Denisov S.V. The study of off-grade raw materials usability in chipboards production Vestn. Kras. gos. agr. unta. Krasnoyarsk, 2012. Vyp. 8. S. 191-195.
9. Plotnikova G.P. Employing of decaying blanks waste to produce wood particleboards // Perspektivnye innovatsii v nauke, obrazovanii, proizvodstve i transporte 2010: materialy mezhdunar. Nauch.-prakt. Internet-konf. SWORD. Odessa, 2010. S. 67-69.
10. Plotnikova G.P., Denisov S.V., Chelysheva I.N. The increase in woodchip boards production effectiveness // Vestn. KrasGAU, 2010. Vyp. 7. S. 152-158.
11. Plotnikova G.P., Plotnikov N.P., Denisov S.V., Chelysheva I.N. Research into chipboards manufacturing conditions involving off-grade raw materials // Vestn. KrasGAU, 2010. Vyp. 7. S. 171-174.
12. Plotnikov N.P., Simikova A.A., Plotnikova G.P. The study of the structure of the modified aminoformaldehyde resins by the nuclear magnetic resonance method – spectroscopy // Vestn. KrasGAU. Vyp. 7. Krasnoyarsk, 2012. S. 171-174.
13. Plotnikova G. P., Plotnikov N.P., Denisov S. V. The composition to produce chipboards: pat. No. 2440391 Ros. Federatsiya. № 201011084705; zayavl. 22.03.10; opubl. 20.01.12.