

УДК 674.812

Склеивание фанеры модифицированными клеями

Г.С. Варанкина^а, Д.С. Русаков^б, А.Н. Чубинский^с

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова, пер. Институтский 5, Санкт-Петербург, Россия

^аvaragalina@yandex.ru, ^бdima-ru25@mail.ru, ^сa.n.chubinsky@gmail.com

Статья поступила 9.10.2015, принята 5.11.2015

Целью работы является изучение возможностей снижения токсичности и ускорения процесса склеивания шпона. Анализ результатов предыдущих исследований позволяет сделать вывод о том, что наибольший интерес в этом отношении могут представлять физически и химически активные вещества — отходы различных производств. Их применение позволяет не только улучшать свойства клеев, но и утилизировать отходы, решая актуальную проблему загрязнения окружающей среды. Наряду с ранее исследованными модификаторами положительный эффект показывают малоизученные черные сланцы, обладающие способностью сорбировать небольшие по размерам молекулы, не меняя при этом своих физических и химических характеристик. В настоящее время известно свыше 30 природных и около 100 разновидностей синтетических сорбентов. Проведенные исследования показали возможность применения черных сланцев для снижения токсичности фанеры на основе карбамидоформальдегидной смолы. Применение черных сланцев позволяет не только снизить токсичность фанеры, но и ускорить процесс ее склеивания. Результаты эксперимента показывают, что продолжительность желатинизации с введением модификатора сокращается. Это происходит в результате ускорения реакции поликонденсации. Повышение активности гидроксильных групп полимера можно объяснить каталитическими свойствами оксидов щелочных металлов, входящих в состав черных сланцев. Черные сланцы являются активными модификаторами и обладают способностью не только ускорять процесс отверждения карбамидоформальдегидных смол, но и снижать содержание свободного формальдегида в готовой продукции. Количество вводимых черных сланцев необходимо ограничивать для обеспечения требуемой прочности клеевого соединения. Полученные в результате экспериментальных исследований математические зависимости могут быть использованы для расчета количества вводимого модификатора, его дисперсности и технологических параметров режима склеивания фанеры.

Ключевые слова: шпон; фанера; карбамидоформальдегидная смола; модификация; черные сланцы; режимы склеивания; токсичность готовой продукции.

Gluing plywood with modified adhesives

G.S. Varankina^а, D.C. Rusakov^б, A.N. Chubinsky^с

St Petersburg State Forest Technical University under name of S.M. Kirov; 5, Institutsky per., St Petersburg, Russia

^аvaragalina@yandex.ru, ^бdima-ru25@mail.ru, ^сa.n.chubinsky@gmail.com

Received 9.10.2015, accepted 5.11.2015

The aim is to study the possibility to decrease toxicity and accelerate the process of bending veneers. Analysis of the results of previous research suggests that the most interesting things may be physically and chemically active substances - various waste products. Their use allows improving the adhesive properties as well as recycling wastes solving the urgent problem of environmental pollution. Along with earlier investigated modifiers, a positive effect is demonstrated by black shales which are able to absorb small-sized molecules without changing physical and chemical characteristics. Currently, there are more than 30 natural sorbents and approximately 100 synthetic species. Studies have shown the possibility of using black shales to reduce the toxicity of plywood on the basis of urea-formaldehyde resin. The use of black shales allows not only to reduce the toxicity of plywood, but also to accelerate the process of bending. The experimental results show that the duration of the gelation with modifier introduced is reduced. This is due to the acceleration of the polycondensation reaction. Increased activity of the hydroxyl groups of the polymer can be explained by the catalytic properties of alkali metal oxides, included in the black shales. Black shales are active and modifiers have the ability not only to accelerate the curing of urea-formaldehyde resins, but also to reduce the content of free formaldehyde in the finished product. Number of black shales introduced must be limited to ensure the required bending strength. The experimental studies of mathematical relationships can be used to calculate the amount of inoculant injected, its dispersion and processing mode setting bonding plywood.

Key words: veneer; plywood; urea-formaldehyde resins; modification; black shales; bending modes; toxicity of the finished product.

Введение. Повышение эффективности работы деревообрабатывающей отрасли связано в том числе с развитием технологии процесса склеивания фанеры. Модификация синтетических смол является одним из рас-

пространенных и наиболее эффективных способов придания требуемых свойств клеям и лакокрасочным материалам. В большинстве случаев в качестве модификаторов используются низкомолекулярные соедине-

ния, которые имеют те или иные реакционноспособные функциональные группы либо изменяют физическую природу, либо действуют комплексно [1–3].

Модификация карбамидоформальдегидных смол реакционноспособными наполнителями может придать ряд положительных технологических и эксплуатационных свойств производимой продукции. В качестве модификаторов для феноло- и карбамидоформальдегидных смол находят применение природные минералы [4–6]. Их вовлечению в промышленное производство способствует развитие таких направлений минералогии, как микроминералогия и наноминералогия.

Накопленный к настоящему времени опыт по изучению минерального состава совершенно разного сырья (океанических оксидных железомарганцевых руд с высоким содержанием марганца, цветных металлов и нерудного сырья — черных сланцев) показывает, что методический подход в обоих случаях может быть одинаков [7; 8]. Получение всесторонней и достоверной информации об этих породах, а также продуктах их переработки возможно только с использованием комплекса минералого-аналитических исследований (высокоразрешающей оптической и электронной микроскопии, рентгенографии, инфракрасной спектроскопии, дериватографии, рентгенотомографии). Полезным в данном случае может оказаться сочетание как минералого-аналитических, так и физико-химических и технологических методов. Такой подход к изучению исходного сырья, а также продуктов его переработки будет способствовать разработке безотходных технологий, а также созданию на основе природного сырья новых материалов с заданными свойствами.

Отечественная промышленность, производящая полимерные материалы, не удовлетворяет потребностей деревообрабатывающей отрасли в связующих. Это наряду с дефицитностью сырья и его высокой стоимостью является сдерживающим фактором в развитии производства клееной продукции из древесины [9; 10].

Зачастую химические комбинаты выпускают высокотоксичные смолы, что не позволяет деревообрабатывающим предприятиям выпускать продукцию классов E0 или E0,5, способную конкурировать на мировом рынке [4; 11; 12].

В связи с этим одной из актуальных задач для отрасли является поиск путей производства новых низкотоксичных клеящих смол, обеспечивающих сведение токсичности клееных древесных материалов до минимума.

Перечень используемых веществ в качестве модификаторов для карбамидоформальдегидных смол хорошо демонстрирует, в каких направлениях ведутся исследования по разработке модифицированных полимеров на протяжении последних лет. Результат этих работ очевиден: содержание свободного формальдегида при сохранении, а в некоторых случаях — увеличении прочности клеевых соединений значительно снизилось. Однако токсичность отечественной фанеры не удовлетворяет запросам потребителей, что требует дальнейшего поиска в этом направлении.

Для получения высококачественной конкурентоспособной продукции особое внимание необходимо уделять вопросам разработки составов клеевых композиций, обеспечивающих минимальную продолжительность склеивания, максимальную степень отверждения, низкое содержание токсичных веществ [13–15].

Анализ результатов предыдущих исследований позволяет сделать вывод о том, что наибольший интерес могут представлять физически и химически активные вещества — отходы различных производств. Их применение позволяет не только улучшать свойства клеев, но и утилизировать отходы, решая актуальную проблему загрязнения окружающей среды.

Наряду с ранее исследованными модификаторами [16–18] положительный эффект показывают малоизученные черные сланцы, обладающие способностью сорбировать небольшие по размерам молекулы, не меняя при этом своих физических и химических характеристик. В настоящее время известно свыше 30 природных и около 100 разновидностей синтетических сорбентов.

Проведенные исследования показали возможность применения черных сланцев для снижения токсичности фанеры на основе смолы КФ–МТ [19; 20].

Применение черных сланцев позволяет не только снизить токсичность фанеры, но и ускорить процесс ее склеивания.

Целью работы является изучение возможностей снижения токсичности и ускорения процесса склеивания шпона.

Методика проведения исследования. Для проведения исследования использовали березовый шпон. Испытания проводили в соответствии с ГОСТ 20907 и 9624. В качестве активного модификатора использовали черные сланцы. Исследования проводили по известным методикам. Определению подлежали продолжительность желатинизации клея, его условная вязкость и поверхностное натяжение, угол смачивания, содержание свободного формальдегида и прочность клеевого соединения при скалывании по клеевому слою.

Анализ результатов исследования. Результаты исследования представлены в табл. 1, 2. Установлено, что критическое поверхностное натяжение у березового шпона составляет в среднем от 50 до 60 мН/м, что сопоставимо с поверхностным натяжением карбамидоформальдегидных смол без модификатора и свидетельствует о способности древесины удовлетворительно смачиваться этим связующим. Черные сланцы являются эффективным реакционноспособным модификатором, обладающим способностью ускорять процесс отверждения карбамидоформальдегидных клеев.

Черные сланцы снижают содержание свободного формальдегида (до 0,054 % при введении в состав смолы 2,5–7,5 масс. ч модификатора дисперсностью 200–350 мкм), что послужило основанием для более глубокого исследования их влияния на свойства клея и фанеры. Результаты исследований представлены в виде уравнений регрессии:

$$\left. \begin{aligned} \tau &= 74,57 - 2,04X_1 - 1,17X_2 \\ \eta &= 51,2 + 1,88X_1 + 25,39X_2 \\ J_1 &= 0,069 - 0,003X_1 + 0,154X_2 \\ \sigma &= 65,98 + 0,141X_1 + 0,4X_2 \\ \theta &= 53,8 + 2,04X_1 + 0,511X_2 \end{aligned} \right\}, \quad (1)$$

где τ — продолжительность желатинизации, с; η — условная вязкость, с; J — содержание свободного формальдегида (CH_2O), %; σ — поверхностное натяжение, мН/м; θ — угол смачивания, град; X_1 — количество черного сланца, масс. ч; X_2 — размер частиц черных сланцев, мкм.

Таблица 1

Порода древесины	Термодинамические показатели березового шпона	
	Работа адгезии, $W_a, \text{мДж/м}^2$	Поверхностное натяжение, $\sigma_{\text{жг}}, \text{мН/м}$
Березовый шпон	76,6	52,3

Таблица 2

Свойства клея на основе смолы КФ–МТ

Наименование наполнителя	Массовое содержание черного сланца, масс. ч.	Размеры частиц наполнителя, мкм	Условная вязкость клея через 1 ч после изготовления, с	Жизнеспособность клея, ч	Продолжительность желатинизации, с
Без наполнителя	0	–	49	5-6	54
Черные сланцы	7,5	200-300	76,5	5	79

Результаты эксперимента показывают, что продолжительность желатинизации с введением модификатора сокращается. Это происходит в результате ускорения реакции поликонденсации. Повышение активности гидроксильных групп полимера можно объяснить каталитическими свойствами оксидов щелочных металлов, входящих в состав черных сланцев. Условная вязкость клеевых композиций возрастает с увеличением

количества и дисперсности черных сланцев, что ухудшает технологические и прочностные характеристики фанеры, поэтому количество вводимого черного сланца не должно превышать 7,5 масс. ч.

Содержание свободного формальдегида в модифицированном клее уменьшается с увеличением количества модификатора и уменьшением размера его частиц (рис. 1).

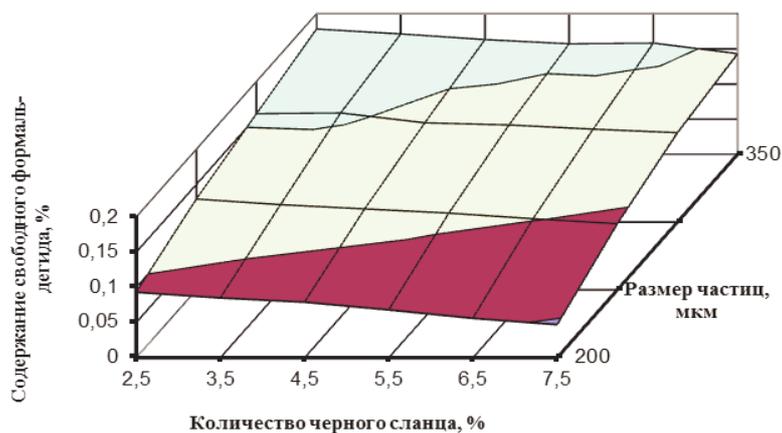


Рис. 1. Зависимость содержания свободного формальдегида в модифицированном клее на основе смолы КФ–МТ от количества вводимого модификатора и размера его частиц

Для обоснования условий и параметров режима склеивания был проведен многофакторный эксперимент на примере склеивания фанеры толщиной 9 мм из березового шпона толщиной 1,5 мм при введении черных сланцев в количестве 7,5 масс. ч. на 100 масс. ч. смолы. В качестве переменных факторов приняты: температура склеивания $T, ^\circ\text{C}$; давление прессования, $P, \text{МПа}$; количество вводимого модификатора, $S, \%$; продолжительность прессования, $\tau, \text{мин}$; размер частиц черного сланца, $D, \text{мм}$.

Основными показателями эффективности процесса склеивания приняты прочность фанеры при скалывании по клеевому слою после выдержки в воде в течение 24 ч и содержание свободного формальдегида.

В результате математической обработки экспериментальных данных получены уравнения регрессии:

$$\left. \begin{aligned}
 Y^\sigma &= 1,882 - 0,104X_1 - 0,0852X_2 - 0,0484X_3 + \\
 &+ 0,134X_4 + 0,02968X_5 - 0,07037X_2^2 - 0,046X_4^2 - \\
 &- 0,0002X_5^2 - 0,0032X_2X_3 + 0,00013X_3X_4 \\
 Y^T &= -2,505 + 0,0187X_1 + 0,070852X_2 + 0,003998X_3 + \\
 &+ 0,01968X_4 - 0,00395X_5 + 0,000757X_1^2 + 0,0393X_2^2 - \\
 &- 0,0041X_4^2 + 0,0001X_5^2 + 0,0042X_1X_2 - 0,00031X_1X_3 - \\
 &- 0,001123X_1X_5 - 0,000199X_2X_3 + 0,00094X_2X_4 - \\
 &- 0,007463X_2X_5 - 0,00022X_3X_4
 \end{aligned} \right\} (2)$$

$$\left. \begin{aligned}
 2,5 \leq X_1 \leq 7,5 \\
 1,5 \leq X_2 \leq 2,5 \\
 105 \leq X_3 \leq 125 \\
 3,5 \leq X_4 \leq 7,0 \\
 200 \leq X_5 \leq 350 \\
 1,6 \leq Y^\sigma \leq 2,0 \\
 0,03 \leq Y^T \leq 0,18
 \end{aligned} \right\} (3)$$

где Y^σ — прочность при скальвании по клеевому слою после вымачивания в воде в течение 24 ч, МПа; Y^T — содержание свободного формальдегида, %; X_1 — количество черных сланцев; X_2 — давление прессования, МПа; X_3 — температура плит пресса, °С; X_4 — продолжительность склеивания, мин; X_5 — размер частиц черных сланцев, мкм.

Зависимость прочности при скальвании по клеевому слою после вымачивания в течение 24 ч от количества черных сланцев показана на рис. 2.

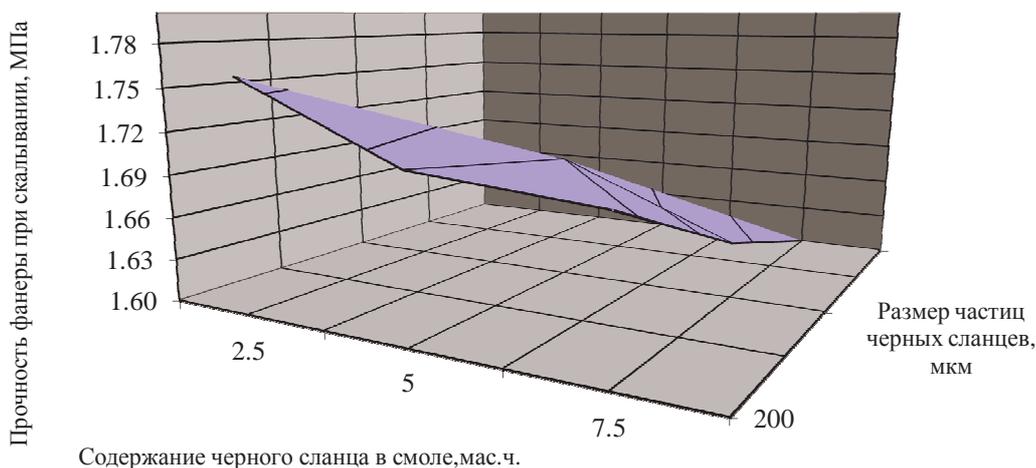


Рис. 2. Зависимость прочности фанеры при скальвании по клеевому слою от количества модификатора

Полученные уравнения регрессии использовали для обоснования режима склеивания шпона: продолжительность прессования от 5,5 мин, температура плит пресса — 105 °С, давление прессования — 1,6 МПа, количество черных сланцев — 7,5 масс. ч., размер частиц модификатора — 200 мкм. При этом показатель прочности фанеры при скальвании по клеевому слою после вымачивания в течение 24 ч составил 1,66 МПа, а содержание свободного формальдегида не превысило 0,054 %.

Положительные результаты промышленной апробации разработанного состава клея и режимов склеивания шпона на ООО «Норма» позволяют утверждать, что применение черных сланцев сокращает продолжительность склеивания, дает возможность снизить температуру плит пресса, существенно снижает токсичность фанеры.

Выводы

Черные сланцы являются активными модификаторами и обладают способностью не только ускорять процесс

отверждения карбаминоформальдегидных смол, но и снижать содержание свободного формальдегида в готовой продукции с 0,15 до 0,054 %.

Количество вводимых черных сланцев необходимо ограничивать для обеспечения требуемой прочности клевого соединения.

Полученные в результате экспериментальных исследований математические зависимости могут быть использованы для расчета количества вводимого модификатора, его дисперсности и технологических параметров режима склеивания фанеры.

Литература

1. Кондратьев В.П. Синтетические клеи применяемые в деревообработке. М.: Научный мир. 2004. 564 с.
2. Варанкина Г.С., Чубинский А.Н. Формирование низкотоксичных клееных древесных материалов. СПб.: Химиздат, 2014. 148 с.
3. Чубинский А.Н., Ермолаев Б.В., Сосна Л.М. Свойства поверхности древесины во взаимодействии с жидким адгези-

вом // *Деревообрабатывающая промышленность*. 2003. № 1. С. 25-26.

4. Чубинский А.Н., Варанкина Г.С., Формирование низкоокисных древесностружечных плит и с использованием модифицированных клеев // *Изв. выс.учеб. заведений - Лесной журнал*. Архангельск: САФУ, 2013. № 6. С. 67-73.

5. Варанкина Г.С., Чубинский А.Н. Обоснование механизма модификации феноло- и карбамидоформальдегидных клеев шунгитовыми сорбентами // *Вестн. Моск. гос. ун-та леса -Лесной вестник*. 2014. № 2. С. 108-112.

6. Чаузов К.В., Варанкина Г.С. Исследование процесса склеивания древесины лиственницы композиционным клеем // *Изв. С.-Петерб. лесотехн. акад.* 2014. Вып. 208. С. 111-120.

7. Варанкина Г.С., Русаков Д.С. Модификация фенолоформальдегидной смолы побочными продуктами сульфатно-целлюлозного производства // *Изв. С.-Петерб. лесотехн. акад.* 2013. Вып. 204. С. 130-137.

8. Варанкина Г.С. Склеивание древесных клееных материалов на основе малотоксичных клеевых композиций: дис. ...канд. техн. наук. СПб., 2000. 204 с.

9. Высоцкий А.В., Варанкина Г.С., Малютин В.Г. Высокоэффективная добавка в карбамидоформальдегидные связующие для производства низкоокисных древесностружечных плит // *Деревообрабатывающая промышленность*. 1996. № 4. С. 22-23.

10. Глебов М.П., Брутян К.Г. Анализ природных минеральных модификаторов для клеящих смол // *Первичная обработка древесины: Лесопиление и сушка пиломатериалов. Состояние и перспективы развития: материалы междунар. науч.-практ. конф. СПб., 2007. С. 28-33.*

11. Варанкина Г.С., Денисов С.В. Исследование влияния цеолитных пород на физико-механические характеристики древесностружечных плит // *Тезисы доклада VIII научно-технической конференции*. Братск: БРИИ, 1997. С. 136-139.

12. Варанкина Г.С. Эффективные малотоксичные алюмосиликатные наполнители фенолформальдегидных клеев для фанеры и древесных плит // *Деревообрабатывающая промышленность*. 1995. № 3. С. 6-8.

13. Varankina G.S., Chubinsky A.N. Modification of urea – formaldehyde resins shungite sorbents. Development and modernization of production // *International conference on production engineering*. Bihac: Bihac University. 2013. P. 1-4.

14. Chauzov K., Varankina G. Investigation on gluing Larch Wood by modified. glue. Development and modernization of production // *International conference on production engineering*. Bihac: Bihac University. 2014. P. 10-16.

15. Felby C., Hassingboe J., Lund M. Pilot-scale production of fiberboards made by laccase oxidized wood fibers: board properties and evidence for cross-linking of lignin // *Enzyme and Microbial Techn.* 2002. Vol. 31. P. 736-741.

16. Varankina G.S., Vysotskii A.V. Effective low-toxic aluminosilicate fillers for phenol-formaldehyde adhesives for plywood and particleboard // *Adhesives in woodworking Industry. Zbornik povodnyh vedeckych prac. Zvolen.:1997. С. 114-120.*

17. Varankina G., Chubinskii A. Modification of urea – formaldehyde resins shungite sorbents // *Development and modernization of production // International conference on production engineering*. Bihac: Bihac University, 2013. P. 1-4.

18. Chauzov K., Varankina G. Development and modernization of production // *International conference on production engineering*. Budva, Crna Gora: Bihac University, 2013. P. 737-743.

19. Chubinsky A.N., Okuma M., Sugiyama J. Observation on the deformation of wood cells in the gluing process of veneer // *Bull. of the Tokyo Univ. Forests*. 1990. Vol. 82, № 2. P. 131-135.

20. Modified HZSM-5 zeolite // *Cuihua Xuebao*. 1993. Vol. 14, № 5. P. 402.

2. Varankina G.S., Chubinskii A.N. Formation of the low toxicity of glued wood-based materials. SPb.: Khimizdat, 2014. 148 p.

3. Chubinskii A.N., Ermolaev B.V., Sosna L.M. The properties of the wood surface in conjunction with the liquid adhesive // *Derevoobratyvyayushchaya promyshlennost'*. 2003. № 1. P. 25-26.

4. Chubinskii A.N., Varankina G.S. Formation chipboard and low toxicity using modified adhesives // *Bulletin of higher educational institutions. Lesnoy zhurnal. Arkhangel'sk: SAFU, 2013. № 6. P. 67-73.*

5. Varankina G.S., Chubinskii A.N. Justification mechanism modification phenol and urea-formaldehyde adhesives shungite sorbents // *Moscow state forest university bulletin - Lesnoy vestnik*. 2014. № 2. P. 108-112.

6. Chauzov K.V., Varankina G.S. Investigation of larch wood composite bonding glue // *Izvestia SPbLTA*. 2014. Vyp. 208. P. 111-120.

7. Varankina G.S., Rusakov D.S. Modification of phenol resin byproducts of kraft pulp production // *Izvestia SPbLTA*. 2013. Vyp. 204. P. 130-137.

8. Varankina G.S. Bonding wood laminated materials based on low-emission adhesive compositions: dis. ...kand. tekhn. nauk. SPb., 2000. 204 p.

9. Vysotskii A.V., Varankina G.S., Malyutin V.G. Highly effective in the production of urea-formaldehyde binders nizkotokichnyh chipboard // *Derevoobratyvyayushchaya promyshlennost'*. 1996. № 4. P. 22-23.

10. Glebov M.P., Brutyan K.G. Analysis of natural mineral modifiers for adhesives resins // *Pervichnaya obrabotka drevesiny: Lesopilenie i sushka pilomaterialov. Sostoyanie i perspektivy razvitiya: materialy mezhdunar. nauch.-prakt. konf. SPb., 2007. P. 28-33.*

11. Varankina G.S., Denisov S.V. Research of influence of zeolite rocks on the physical and mechanical properties of particle boards // *Tezisy doklada VIII nauchno-tekhnicheskoi konferentsii*. Bratsk.: BrII, 1997. P. 136-139.

12. Varankina G.S. Effective low-toxicity aluminosilicate fillers phenol-formaldehyde adhesives for plywood and wood-based panels // *Derevoobratyvyayushchaya promyshlennost'*. 1995. № 3. P. 6-8.

13. Varankina G.S., Chubinsky A.N. Modification of urea - formaldehyde resins shungite sorbents. Development and modernization of production // *International conference on production engineering*. Bihac: Bihac University. 2013. P. 1-4.

14. Chauzov K., Varankina G. Investigation on gluing Larch Wood by modified. glue. Development and modernization of production // *International conference on production engineering*. Bihac: Bihac University. 2014. P. 10-16.

15. Felby C., Hassingboe J., Lund M. Pilot-scale production of fiberboards made by laccase oxidized wood fibers: board properties and evidence for cross-linking of lignin // *Enzyme and Microbial Techn.* 2002. Vol. 31. P. 736-741.

16. Varankina G.S., Vysotskii A.V. Effective low-toxic aluminosilicate fillers for phenol-formaldehyde adhesives for plywood and particleboard // *Adhesives in woodworking Industry. Zbornik povodnyh vedeckych prac. Zvolen.:1997. P. 114-120.*

17. Varankina G., Chubinskii A. Modification of urea - formaldehyde resins shungite sorbents // *Development and modernization of production // International conference on production engineering*. Bihac: Bihac University, 2013. P. 1-4.

18. Chauzov K., Varankina G. Development and modernization of production // *International conference on production engineering*. Budva, Crna Gora: Bihac University, 2013. P. 737-743.

19. Chubinsky A.N., Okuma M., Sugiyama J. Observation on the deformation of wood cells in the gluing process of veneer // *Bull. of the Tokyo Univ. Forests*. 1990. Vol. 82, № 2. P. 131-135.

20. Modified HZSM-5 zeolite // *Cuihua Xuebao*. 1993. Vol. 14, № 5. P. 402.

References

1. Kondrat'ev V.P. Synthetic adhesives used in woodworking. M.: Nauchnyi mir. 2004. 564 p.