

Состояние связующего в древесно-стружечных плитах

Е.М. РАЗИНЬКОВ

ФГБОУ ВО "Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф.Морозова"
rasinkov50@mail.ru

Проведены микротехнологические исследования на модельных образцах трехслойных древесно-стружечных плит и используемых для их изготовления связующих методом растровой электронной микроскопии на микроскопе Karl Zeiss Jena. Установлено состояние отверждаемой массы связующего при температурах горячего прессования плит 170–180°C.

Microtechnology researches on model samples of three-layered wood-shaving plates and used for their production binding by method of raster electronic microscopy on microscope of "Karl Zeiss Jena" are conducted. The condition of the cured mass of hot pressing of plates, binding at temperatures, 170–180° is established to Page.

Ключевые слова: древесно-стружечная плита, отверженная масса связующего, карбамидоформальдегидная смола, фенолоформальдегидная смола.

Keywords: wood-shaving plate, the cured weight binding, carboamidoformaldehyde pitch, phenol formaldehyde pitch.

Древесина представляет собой природный полимер, который после специальной переработки эффективно используется для изготовления различных материалов – древесно-стружечных (ДСтП), древесно-волокнистых плит (ДВП), фанеры и др. При производстве ДСтП древесину перерабатывают на древесные частицы (стружку). При изготовлении ДВП из древесины получают волокна, а при производстве фанеры древесину перерабатывают на лущеный шпон. При производстве таких материалов в качестве связующего (клея) используются синтетические смолы (в основном карбамидоформальдегидные и, реже, фенолоформальдегидные) с добавкой отвердителя или без него.

Несмотря на то, что все указанные выше материалы имеют ряд положительных особенностей, что позволяет использовать их в основных конструкциях мебели, они имеют и существенный недостаток. Этот недостаток связан с их токсичностью к человеку за счет выделения из готовых материалов в процессе эксплуатации вредного для человека газа – формальдегида. Источником выделения из материалов формальдегида являются, в основном, синтетические смолы.

Если химизм выделения формальдегида из смол в настоящее время достаточно изучен, то физическое состояние связующего в плитных материалах практически не изучалось. Как показали проведенные нами исследования [1–4], знание состояния связующего в указанных материалах не только важно с научной точки зрения, но и с точки зрения практики по механизму выделения формальдегида из отверждаемой массы связующего. На это указывают целый ряд зарубежных исследователей [5–9].

Для исследования состояния связующих в ДСтП использовали метод растровой электронной микроскопии на микроскопе Karl Zeiss Jena (эксперименты проведены в Германии).

В опытах использовали шлифованные трехслойные древесно-стружечные плиты (ДСтП) 16 мм, используемые для производства корпусной мебели. Плотность плит составляла 720 кг/м³. В качестве связующих были использованы карбамидоформальдегидное (смола КФ-НФП с добавкой хлористого аммония в качестве отвердителя) и фенолоформальдегидное (смола СФЖ-3014 без отвердителя). Расход связующих по слоям плиты составлял, %: наружные – 12,0 и внутренний – 9,0. Режим прессования плит был следующий: температура прессования составляла 170°C для плит на КФ-НФП и 180°C для плит на СФЖ-3014; давление прессования, МПа – 2,5; продолжительность прессования в мин/мм толщины плиты составляла 0,34 для плит на смоле КФ-НФП и 0,55 на смоле СФЖ-3014. После 3-х суточной акклиматизации

плиты раскраивали на образцы, микротомировали, производили их соответствующую обработку для помещения в микроскоп. Микроснимки были увеличены до 10 тыс. раз.

Результаты показали следующее. Отверженная масса связующего в ДСтП имеет бугристую поверхность с наличием большого количества и объема пустот (рис. 1), а также трещин.

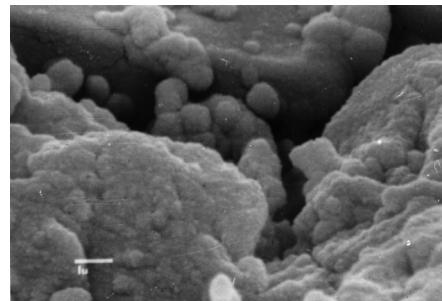


Рис. 1. Вид бугристой поверхности участка отверженного связующего (увеличение 10000 раз).

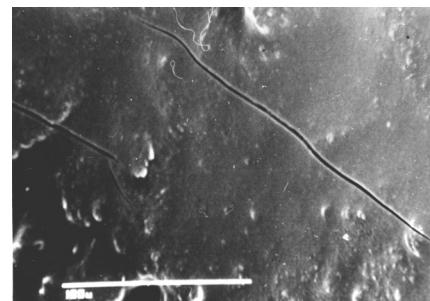


Рис. 2. Поверхность участка ДСтП с видом трещины в отверженной массе связующего (увеличение 600 раз).

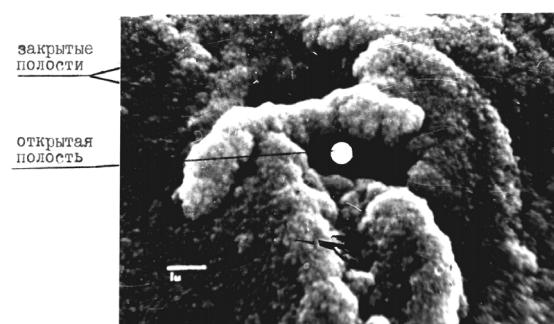


Рис. 3. Поверхность стружек в ДСтП, покрытая отверженным связующим, с видом в связующем не разрушенных парогазовых пузырей (увеличение 10000 раз).

Трещин в массе связующего на этом микроснимке не наблюдается. Микроснимок, изображенный на рис. 2, получен в другом месте, где на поверхности отверженного связующего видна трещина.

На рис. 3, так же, как и на рис. 1 и 2, видно, что на поверхности отверженной массы связующего имеется значительное количество вздутий (пузырей). Эти пузыри могут оставаться не разрушенными (не лопнувшими), но могут и лопнуться, как видно на рис. 4.

На микроснимках рис. 5 и 6 также хорошо видно, что в отверженной массе связующего в межстружечном пространстве имеются пустоты, которые могут быть открытыми или же закрытыми.

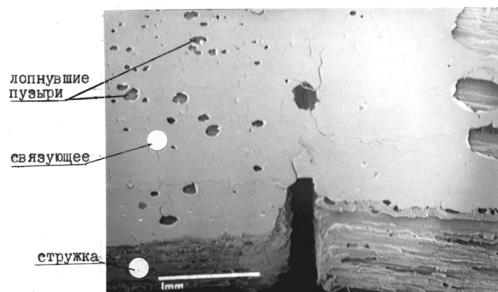


Рис. 4. Поверхность стружек в ДСтП, покрытая отверженным связующим, в котором видны лопнувшие парогазовые пузыри (увеличение 30 раз).

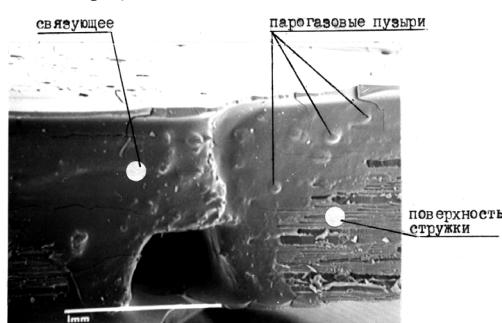


Рис. 5. Открытые полости в межстружечном пространстве отверженной массы связующего (увеличение 40 раз).

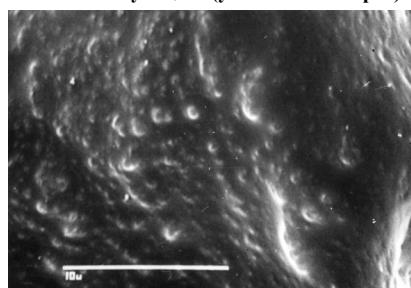


Рис. 6. Закрытые полости в межстружечном пространстве отверженной массы связующего (увеличение 4000 раз).

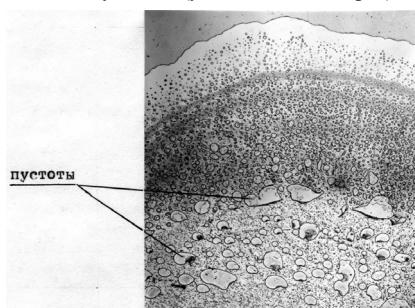


Рис. 7. Карбамидоформальдегидное связующее (КФС), отверженное при 24°C (увеличение 30 раз).

На микроснимке рис. 7 показано отверженное в комнатных условиях карбамидоформальдегидное связующее.

Из этого микроснимка видно, что при отверждении связующего даже в холодном состоянии в массе связующего образуются микропустоты. Величина этих микропустот различна. Как видно из этого микроснимка, пустоты наибольшей величины расположены примерно по концентрической окружности, образуя своеобразную зону пустот. Эта зона располагается несколько ближе к периферии капли связующего.

На микроснимке рис. 7 видно, что пустоты в отверженной массе связующего (пузыри) по своим размерам различные.

При воздействии температуры капля увеличивается в размере. Анализ целого ряда микроснимков показал, что наиболее значительное увеличение размеров происходит при изменении температуры от 105 до 140°C. Это указывает на то, что отверженная масса связующего при 105°C, находящаяся на периферии капли и на остальных ее участках, еще имеет подвижность под воздействием на нее более высокой температуры. Термообработка карбамидоформальдегидного связующего, содержащего значительное количество отвердителя - хлористого аммония (1 % к массе рабочего раствора смолы), в течение 10 мин. не приводит к завершенности реакции поликонденсации олигомера, молекулы которого имеют еще подвижное состояние. Это подтверждает известный вывод о завершении реакции поликонденсации карбамидоформальдегидных олигомеров, используемых в производстве древесных материалов (в том числе и в производстве ДСтП) при более высоких, чем 105°C, температурах. Термообработка слоя при 170°C даже в течение 15 мин не приводит к заметным изменениям его размеров в сравнении с размерами после отверждения при температуре 140°C в течение 10 мин. Это свидетельствует о том, что в плене, выгруженной из горячего пресса, процесс доотверждения КФС осуществляется в основном в центральном слое. Следовательно, и набор прочности связующего при послепрессовой обработке происходит в основном в этом слое ДСтП.

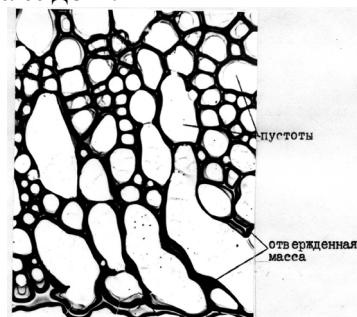


Рис. 8. Участок отверженной массы карбамидоформальдегидного связующего, полученный после термообработки при 170°C в течение 10 мин применительно к условиям прессования ДСтП (увеличение 100 раз).



Рис. 9. Состояние отверженного фенолоформальдегидного связующего (увеличение 3000 раз).

На первых стадиях отверждения отверженная масса связующего (представляющая собой оболочки парогазовых пузырей) находится как бы в обособленном состоянии. Оболочки этих пузырей почти не соприкасаются друг с другом. На более глубоких стадиях отверждения (рис. 8) происходит сближение оболочек соседних пузырей и, в конечном счете, они как бы срастаются, образуя пространственную структурно-механическую решетку.

При отверждении ФФС наблюдается большая аналогия с отверждением КФС. В процессе отверждения этих связующих в отверждаемой массе образуются пустоты. Отверженная масса связующего распределяется в kleевом слое в виде участков различной конфигурации.

В отличие от процесса отверждения КФС при отверждении ФФС даже при 140°C в течение 10 мин. на периферии kleевого слоя не образуется корки (панциря) отверженной массы. Парогазовая смесь при отверждении массы успевает выходить через образующиеся каналы. Такой панцирь если и образуется, то только при более высокой температуре, при 170°C. При этом жесткость и прочность отдельных участков этой массы, видимо, настолько высокие, что препятствуют выходу парогазовой смеси за пределы kleевого слоя.

На микроснимках периферийная часть отверженной массы ФФС имеет разрывы большей или меньшей величины. По микроснимкам цветного изображения участков ФФС по цветовой гамме можно косвенно судить о глубине отверждения отдельных участков связующего. При 105°C основная масса частично отверженного олигомера имеет розоватый цвет. При 140 и 170°C она уже приобретает другой цвет. Так, при термообработке в течение 10 мин. при 140°C она переходит из розового в темно-желтый цвет. При термообработке в течение 10 мин. при 170°C отверженная масса имеет уже включения темно-коричневого цвета. Эта цветовая гамма еще более сгущается при термообработке образцов в течение 15 мин. при 170°C.

При выходе из пузыря парогазовая смесь разрывает оболочку пузыря и проделывает в отверждаемой массе своеобразные каналы. Это вызывает у отверждаемой массы трещины. При отверждении связующего пузырьки сообщаются между собой как отверженными участками (мостиками), так и через образуемую мембрану. Трещины в отверждаемой массе связующего появляются не только за счет каналов, образуемых парогазовой смесью при ее движении, но и, видимо, за счет усадки связующего при его отверждении (рис. 9). В конечном счете участки отверженной массы связующего при температуре 105–170°C имеют значительные разрушения, которые увеличиваются при повышении температуры и продолжительности обработки образцов при этой температуре.

Теоретически можно объяснить сравнительно низкую прочность связующих. Известно, что истинная прочность твердого тела, определяемая взаимодействием молекул тела друг с другом, значительно уменьшается, если в нем есть хоть один газовый пузырек. Газовый пузырек – слабое место не только в структуре жидкости, но и твердого тела. Именно он определяет прочность тела, как слабое звено в цепи. Наличие газовых пузырьков в теле в большой степени может изменить его прочность. До некоторого напряжения пузырек в массе жидкости или твердого тела стремится восстановить свой размер и, таким образом, сопротивляется действию напряжений, растягивающих его. При некоторой величине напряжений пузырьки теряют устойчивость, увеличиваясь, разрушают его. Чем больше газовый пузырек, тем более слабым местом он окажется в момент нагружения образца, тем меньшую когезионную прочность будет иметь тело. Естественно, что находящиеся в отверженной массе связующего парога-

зовые пузырьки не могут расчленить тело, т.е. привести к полному разрушению массы. Однако явиться причиной образования трещин в этой массе они могут. Газовые пузырьки являются зародышами трещин в твердом теле, особенно в оболочке и в массе тела, расположенной близко к газовой фазе пузырька. Если давление парогазовой смеси в пузырьке будет довольно велико, то в оболочке пузырька могут возникнуть не только большие трещины, но и разрывы. Это будет в случае, если внешнее давление и прочность оболочки будет меньше внутреннего давления в пузырьке.

В отличие от существовавшего ранее мнения о монолитности отверженной массы связующего в ДСтП, в действительности эта масса находится в пористом, полуразрушенном состоянии, а ее прочность в ДСтП будет значительно ниже прочности монолитной массы.

Приведенные микроснимки дают возможность оценить возможную опасность дополнительного выделения формальдегида из готовых плит при их деформациях, связанных с перевозкой, раскроем плит.

Полученные результаты, кроме того, позволяют объяснить возможность повышенной миграции формальдегида из плит после их деформации (транспортировке, раскроем на детали и т.д.). Мы столкнулись с этим вопросом в последние годы, когда предприятия - потребители плит недоумевают, почему предприятие-изготовитель поставляет им партии плит, в паспорте которых указана меньшая величина выделения из плит формальдегида, а в готовых изделиях мебели эта величина намного больше.

Мы предполагаем, что такая дополнительная "подсветка" выделения из плит формальдегида может быть связана с дополнительным разрушением оболочки парогазовых пузырей в отверженной массе связующего, что является причиной дополнительной миграции формальдегида из плит.

Литература

1. Mayer, J. 1978: Chemische Aspekte bei der Entwicklung formaldehydärmer Klebstoffe für die Holzwerkstoffindustrie. Vortrag anlässlich des internationalen Spanplatten-Symposiums in Hamburg vom 18.-20. September 1978 (siehe auch "Spanplatten heute und morgen". DRW-Verlag Stuttgart, S. 102-111).
2. Обливин, А.Н. Тепло- и массоперенос в производстве древесностружечных плит [Текст]: монография. / А.Н. Обливин, А.К. Воскресенский, Ю.П. Семенов. - М.: Лесн. пром - сть, 1978.- 192 с.
3. Разиньков, Е.М. Выделение формальдегида из ДСтП на различных связующих [Текст] / Е.М. Разиньков, В.С. Мурзин// Материалы XII симпозиума по kleям /Словакия, Зволен, 1995. - С. 23-31.
4. Разиньков, Е.М. Особенности отверждения карбамидоформальдегидных олигомеров (КФО) с различным содержанием формальдегида плит [Текст] / Е.М. Разиньков, Т.Л. Колесникова, А.Д. Колешня //Лес. Наука. Молодежь-2007. Материалы по итогам научно-исследовательской работы молодых ученых за 2006-2007 годы под ред. Л.Т. Свиридова/ ГОУ ВПО "ВГЛТА"- Воронеж, 2007. - С. 294-301.
5. Petersen, H., Reuther, W., Eiselen, W. und O. Wittmann. 1973: Zur Formaldehydfbspaltung bei der Spanplattenerzeugung mit Harnstoff-Formaldehyd-Bindemittten; 2. Mitt.: Der Einfluss von Festharzmenge, Presszeit und Presstemperatur. Holz Roh-Werkstoff 31, 463-469.
6. Roffael, E. 1976: Einfluss des Formaldehydgehalts in Harnstoff-Formaldehydhären auf ihre Reaktivität und die Formaldehydabgabe damit gebundener Spanplatten. Holz Roh-Werkstoff 34, 385-390.
7. Marutzky, R., Roffael, E. und L. Ranta. 1979: Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen dem Molverhältnis und der Formaldehydabgabe bei Harnstoff - Formaldehyd-Leimharzen. Holz Roh-Werkstoff 37, 303-307.
8. Roffael, E. 1980 (b): Holzspante-Ammoniak-Stickstoffgehalt-pH-Wert. WKI-Kurzbericht 8/80.
9. Maderthaner, W.A. und J.B. Verbestel. (1980): Formaldehydarme Spanplatten durch Gasbehandlung. Ein Verfahren zur Verringerung der Formaldehydabgabe fertig gepresster Holzwerkstoffplatten. Holz-Zentralblatt 107, 1917-1918.