

НИКОЛАЙ ГЕННАДЬЕВИЧ ПАНОВинженер кафедры технологии металлов и ремонта лесинженерного факультета, Петрозаводский государственный университет
*supernikola@yandex.ru***СЕРГЕЙ СЕРГЕЕВИЧ РОЖКОВ**кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории физико-химических исследований наноматериалов Института геологии, Карельский научный центр РАН
*rozhkovserg@igkrc.ru***АЛЕКСАНДР ВАСИЛЬЕВИЧ ПИТУХИН**доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии металлов и ремонта лесинженерного факультета, Петрозаводский государственный университет
pitukhin@psu.karelia.ru

ПОВЫШЕНИЕ ВОДОСТОЙКОСТИ ТРЕХСЛОЙНЫХ ДРЕВЕСНО-СТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ НА ОСНОВЕ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ ПРИ ВВЕДЕНИИ НАНОРАЗМЕРНОГО ШУНГИТОВОГО НАПОЛНИТЕЛЯ В СВЯЗУЮЩЕЕ

В работе приводятся результаты исследований наноразмерного шунгитового наполнителя, модифицирующего связующее на основе карбамидоформальдегидной смолы, и результаты испытаний трехслойных древесно-стружечных плит на основе карбамидоформальдегидной смолы на водостойкость (разбухание и водопоглощение) и физико-механические свойства.

Ключевые слова: древесно-стружечные плиты, наноразмерный шунгитовый наполнитель, физико-механические свойства

ВВЕДЕНИЕ

Важным элементом экономики Карелии является производство древесно-стружечных плит (ДСП). На заводе ОАО «Карелия ДСП» производят трехслойные древесно-стружечные плиты с использованием карбамидоформальдегидной смолы (КФС) в качестве связующего. Эти плиты применяются как облицовочный материал в мебельном производстве и для строительных работ. К их преимуществам можно отнести высокую прочность и жесткость, легкую механическую обработку. Недостатками являются высокая набухательность водой и слабая огнестойкость [5].

При эксплуатации ДСП в условиях повышенной влажности водостойкость влияет на физико-механические свойства плит. При разбухании прочность ДСП снижается, что может вести к разрушению конструкций [5]. Вследствие этого возникает потребность модернизации ДСП для достижения высоких значений водостойкости плит (50–80 %), а именно модифицирования структуры связующего ДСП, состоящего из КФС и хлорида аммония на соизмеримом с наноразмерным уровне.

Наноматериалы и нанотехнологии находят все большее применение во многих отраслях промышленности, сельского хозяйства, медицины, биологии. Примером могут служить разработки по использованию ультрадисперсных алмазов детонационного синтеза в качестве наполнителя ремонтно-восстановительных составов, которые были проведены в лаборатории физики кластерных структур ФТИ им. А. Ф. Иоффе [5].

Эти разработки применяются как при эксплуатации техники, так и при металлообработке, когда наноструктурированные материалы качественно меняют свойства исследуемых объектов. Однако наноразмерные наполнители пока не применяются в производстве древесных плит несмотря на их большое разнообразие и актуальную необходимость повышения потребительских свойств ДСП, таких как водостойкость и физико-механическая прочность [7], [8]. Кроме того, научных исследований в указанной области крайне мало.

Ранее было показано, что в процессе полимеризации меламинаформальдегидной, фенолформальдегидной и карбамидоформальдегидной смолы с наноструктурированным шунгитом образуется пленка, которая улучшает физико-механические свойства материала [11]. Это достигается методом модифицирования связующего на основе соответствующих смол путем введения наноразмерного шунгитового наполнителя (НШН) вследствие аналогичного механизма взаимодействия с наноматериалом [9], [15].

Высокоуглеродистые шунгитовые породы добывают на Зажогинском месторождении в Медвежьегорском районе Республики Карелии. Перед добавлением в связующее шунгит был измельчен и обработан для выделения наноструктурных элементов и их стабилизации [10].

Целью данной работы является повышение водостойкости трехслойных ДСП на основе карбамидоформальдегидного связующего путем введения НШН, а также оценка влияния наполнителя на физико-механические свойства ДСП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты и методы

Образцы трехслойных плит для испытаний изготовлены в лаборатории кафедры технологии древесных композиционных материалов Санкт-Петербургской государственной лесотехнической академии по общепринятой для лабораторных условий технологии с соблюдением процесса производства ДСП, применяемого на заводе ОАО «Карелия ДСП» [6].

Осиновая стружка из цеха плит ОАО «Карелия-ДСП» с пористостью 80 % и плотностью 309 кг/м³ пропущена через грохот. Ситовый анализ приведен в табл. 1.

Таблица 1

Ситовый анализ

Диаметр сита, мм	Количество стружки, %
5,0	не менее 10
3,15	10...28
2,0	22...37
1,0	15...35
0,5	3...15
0,2	не более 4
0 (поддон)	не более 1,5

Примечание. Толщина стружки – 0,60...0,73 мм.

Связующее готовили на основе следующих компонентов: КФС марки КФ-МТ-15 производства ОАО «Карелия-ДСП» концентрацией 67,3 %; хлорид аммония в виде водного раствора концентрацией 20 %.

Для модифицирования ДСП в связующее вводили НШН в виде порошка с размером частиц ~ 100 нм и удельной поверхностью 120 м²/г. НШН был предоставлен лабораторией физико-химических исследований наноглеродных материалов Института геологии КарНЦ РАН. Состав наполнителя представлен в табл. 2.

Таблица 2

Состав наноразмерного шунгитового наполнителя

Содержание компонентов в порошке	Вес, %
C	28,0–31,0
SiO ₂	56,0–60,0
Al ₂ O ₃	4,3–5,5
Fe ₂ O ₃	2,0–6,0
K ₂ O	1,3–1,5
MgO	0,9–1,4
TiO ₂	< 0,45
Na ₂ O	< 0,4
CaO	~ 0,1

Для определения влияния НШН на свойства ДСП были проведены необходимые испытания двух серий образцов, изготовленных без введения шунгита и с его наполнением. Количество образцов в серии определяем по известной формуле

$$n = \left(\frac{V_{1-p}}{\varepsilon} \right)^2,$$

где ε – допустимая относительная погрешность; V_{1-p} – квантиль закона нормального распределения. Для обеспечения среднего уровня точности полагаем $\varepsilon = 0,5$ и доверительную вероятность $p = 0,95$.

При этих значениях получаем $n = 16$. По технологическим соображениям для степени точности при $\varepsilon = 1,0$ принимаем $n = 14$.

Исследовали время желатинизации (скорости отверждения) связующего при 100 °С. Испытания проводили по ГОСТ 14231-88 [1]. Содержание абсолютно сухого отвердителя хлорида аммония в массе абсолютно сухой КФС – 1,65 %, как это принято для внутреннего слоя ДСП в цехе плит ОАО «Карелия-ДСП». Содержание НШН в связующем изменяли от 0 до 20 мас. %. Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Время желатинизации КФС с различным содержанием НШН

Содержание НШН, мас. %	0	5	10	15	20
$\tau_{\text{жел}}, \text{с}$	44,2	42,9	41,2	42,5	42,0

Оптимальная скорость отверждения связующего с содержанием НШН наблюдается при концентрации 10 %. При этом НШН имело более высокие прочностные свойства, чем при остальных концентрациях. Поэтому было принято решение для производства лабораторных трехслойных ДСП на основе КФС использовать НШН в размере 10 % от массы КФС.

Расчетная плотность плит – 680 кг/м³, доля наружных слоев – 40 %, содержание абсолютно сухой смолы в наружных слоях – 13,1 %, во внутреннем – 7,8 % от массы абсолютно сухой древесины. В связующее для наружных слоев ДСП отвердитель не вводили. НШН в количестве 10 % абсолютно сухого вещества от массы абсолютно сухой КФС вводили в связующее для наружных и внутреннего слоев плит.

Для качественного пневматического распыления связующего товарную КФС разбавляли водой до концентрации 55 %. При использовании НШН его вводили в смолу после разбавления водой, затем суспензию перемешивали для равномерного распределения НШН в связующем. Нанесение связующих на стружку наружных и внутренних слоев проводили в лабораторном барабанном смесителе. Пакеты для плит формировали вручную.

Прессование

Изготовили трехслойные ДСП толщиной 15,5 мм, размером 400 × 400 мм. Влажность стружки наружных и внутреннего слоев ДСП

составляла 2,1 %. Плиты изготавливали по режимам, принятым в цехе ДСП ОАО «Карелия-ДСП». Горячее прессование ДСП проводили при температуре 210 °С, давлении 2,5 МПа, удельном времени 11 с/мм толщины готовой плиты. Всего изготовили 4 плиты: 2 ДСП на КФС (контроль) и 2 ДСП, связующее которых содержало 10 % НШН. После горячего прессования плиты выдерживали при комнатных условиях в течение суток и раскраивали на образцы. График прессования представлен на рис. 1 [2].

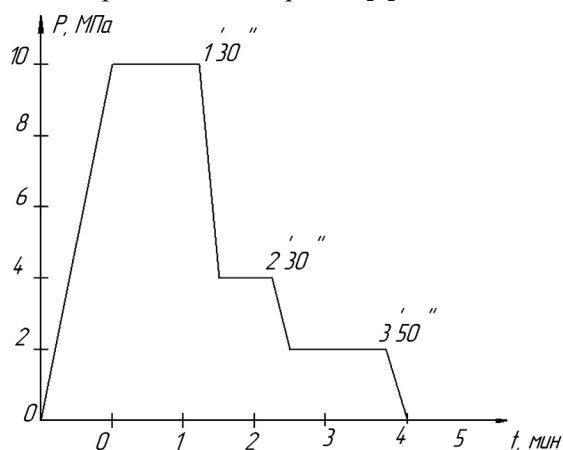


Рис. 1. График прессования ДСП

На рис. 2 представлены прессованные образцы ДСП. Видно, что внешние характеристики поверхностей, такие как цветность и шероховатость, существенно не различаются, что позволяет использовать данную технологию в условиях цеха ОАО «Карелия-ДСП».

Определяемые свойства

Определили условную вязкость приготовленных связующих по вискозиметру ВЗ-246 с со-

плом диаметром 4 мм. Испытания проводили по ГОСТ 14231-88 [1]. Условная вязкость КФС концентрацией 55 % составила 22,5 с, вязкость смолы концентрацией 55 %, содержащей 10 % абсолютно сухого НШН от массы абсолютно сухой КФС, – 18,5 с.

Результаты эксперимента обрабатывались с использованием известных методов математической статистики путем оценки математических ожиданий и дисперсий конкретных показателей свойств ДСП.

Были проведены испытания водостойкости, прочности при растяжении, прочности при статическом изгибе. Проведенные испытания соответствуют ГОСТ 14231-88 [1], ГОСТ 10634-88 [2], ГОСТ 10635-88 [3], ГОСТ 10636-88 [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В связи с гетерогенной структурой и неоднородностью плотности трехслойных ДСП полученные результаты сравнительных показателей водостойкости и прочности плит были пересчитаны к одной плотности 680 кг/м³ по известным методикам [14]. Приведенные оценки средних значений показателей опытных ДСП представлены в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что при введении НШН в КФС наблюдается увеличение водостойкости ДСП на 20 %. Это связано с конденсированием водной дисперсии шунгитового наноглереда, сопровождающейся агрегацией наночастиц и образованием в процессе полимеризации наноглереда сетки в связующем ДСП на поверхности плиты. Углеродные фрагменты высвобождаются в водной дисперсии, формируя углеродный НШН, и определяют устойчивость наночастиц в воде и их взаимодействие с водой [12].



Рис. 2. Образцы ДСП: а) без наполнителя в связующем; б) с НШН в связующем

Таблица 4

Физико-механические показатели и водостойкость опытных ДСП, приведенные к плотности образцов 680 кг/м³

№ п/п	Содержание НШН, мас. %	$\sigma_{изг}$, МПа	$\sigma_{\perp}$, МПа	ΔS , %	ΔM , %
1	0	18,6	0,17	51,6	139
2	10	22,0	0,19	52,7	111

Примечание. $\sigma_{изг}$ – значение прочности на изгиб, $\sigma_{\perp}$ – значение прочности на растяжение перпендикулярно пласти плиты, ΔS – разбухание, ΔM – водопоглощение.

Также из табл. 4 видно, что образованная пленка НШН улучшает физико-механические свойства ДСП. По сравнению с контролем прочность при статическом изгибе увеличилась на 18 %, а прочность при растяжении перпендикулярно пласти плиты была увеличена на 12 %. Это связано с упрочнением химических связей КФС с пленкой НШН, благодаря чему поверхность становится более прочной.

В среде MathCad была проведена проверка статистической гипотезы значимости отличия математических ожиданий показателей свойств ДСП с концентрациями НШН от 0 до 10 %. Сначала была проведена проверка гипотезы о равенстве двух неизвестных дисперсий по критерию F (Фишера). Во всех испытаниях критическое значение критерия $F_{кр}$ при уровне значимости 0,05 превышало наблюдаемое значение критерия F. Выполнялось условие

$$F < F_{кр}.$$

Это позволило сделать вывод о равенстве дисперсий результатов свойств партий плит без

наполнителя (партия 1) и с введением НШН (партия 2).

Проверка значимости отличия показателей свойств ДСП партии 1 и партии 2 осуществлялась путем проверки гипотезы о равенстве двух средних нормальных генеральных совокупностей, дисперсии которых неизвестны и одинаковы по T-критерию Стьюдента. Во всех испытаниях наблюдаемый критерий был больше критического значения $T_{кр}$. Выполнялось условие $T > T_{кр}$, что позволило сделать вывод о значимости различия свойств партии плит без НШН и с введением НШН.

ВЫВОДЫ

1. Водопоглощение ДСП при введении в связующее 10 мас. % НШН снижается на 20 %; разбухание плит по толщине за 24 часа находится на уровне контроля.

2. Физико-механические показатели плит, содержащих в связующем НШН, улучшаются по сравнению с контролем по прочности при статическом изгибе на 18 %, по прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты на 12 %.

3. Использование НШН для модифицирования КФС не обнаруживает каких-либо технологических отклонений при изготовлении ДСП на лабораторной установке: время желатинизации и условная вязкость КФС несколько снижаются при введении в нее НШН; сохраняется жизнеспособность рабочего раствора модифицированной смолы; горячее прессование плит на связующем с НШН допускает использование стандартного режима.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- ГОСТ 14231-88. Смолы карбамидоформальдегидные. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 1998. 15 с.
- ГОСТ 10634-88. Плиты древесно-стружечные. Методы определения физических свойств. М.: Комитет стандартизации и метрологии, 1988. 5 с.
- ГОСТ 10635-88. Плиты древесно-стружечные. Методы определения предела прочности и модуля упругости при изгибе. М.: Изд-во стандартов, 1988. 4 с.
- ГОСТ 10636-88. Плиты древесно-стружечные. Методы определения предела прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты. М.: Изд-во стандартов, 1990. 6 с.
- Леонович А. А. Физико-механические основы образования древесных плит. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2003. 192 с.
- Леонович А. А. Новые древесноплитные материалы. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2008. 160 с.
- Панов Н. Г. Нанотехнологии и их перспективы в машиностроении // Тезисы докладов 61-й науч. студенческой конф. Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2009. С. 82–83.
- Панов Н. Г. Повышение прочностных свойств древесных материалов на основе применения нанотехнологии // Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева. Химия древесины. СПб.: СПбГЛА, 2010. С. 173–176.
- Рожкова Н. Н. Влияние модифицирования шунгитового наполнителя с помощью поверхностно-активных веществ и его влияние на физико-механические и проводящие свойства полимерных композиционных материалов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. СПб., 1992. 20 с.
- Рожкова Н. Н. Технологии для многоуровневой активации наноглерода шунгитовых пород // Геодинамика, магматизм, седиментогенез и минералогия Северо-Запада России. Петрозаводск: Институт геологии КарНЦ РАН, 2007. С. 335–339.
- Рожкова Н. Н. Наноглерод шунгитов. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2011. 100 с.
- Рожкова Н. Н. Роль непланарных графеновых частиц в формировании нанокластеров шунгитового углерода // Сборник докладов конф., посвящ. 50-летию Института геологии КарНЦ РАН «Геология Карелии от архея до наших дней». Петрозаводск, 2011. С. 180–187.
- Тополянский П. А., Ермаков С. А., Соснин Н. А. Нанесение алмазоподобного нанопокртия на инструмент из быстрорежущей стали // Ресурсосберегающие технологии ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки от нано- до макроуровня: Материалы 11-й междунар. науч.-практ. конф. СПб.: Политехнический институт, 2009. С. 227–236.
- Шварцман Г. М., Щедро Д. А. Производство древесно-стружечных плит. М.: Лесн. пром-сть, 1987. 320 с.
- Voigt B., McQueen D. H., Pelis'kova M., Rozhkova N. Electrical and Mechanical Properties of Melamine-Formaldehyde-Based Laminates With Shungite Filler // Polymer. Composite. 2005. Vol. 26 (4). P. 552–562.