

УДК 674.8

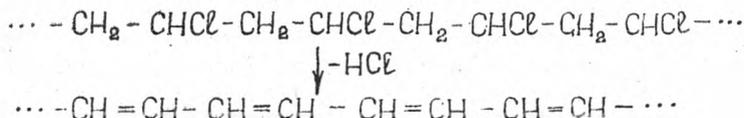
В.Н. Вихрева, И.А. Гамова, Т.С. Коромылова  
(Ленинградская лесотехническая академия)

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В ПРОИЗВОДСТВЕ ДРЕВЕСНЫХ ПРЕСС-МАСС

Дефицит фенолоформальдегидных смол (ФФС) в деревообрабатывающей промышленности сдерживает рост производства древесных прессовочных масс (МДП). Между тем МДП является полноценным заменителем со значительным экономическим эффектом цветных, черных металлов, древесины и некоторых видов дорогостоящих пластмасс. Работы по изысканию возможностей увеличения их выпуска без возрастания расхода ФФС за счет частичной или полной замены ее менее дефицитными полимерными веществами являются актуальными. При этом одновременно реализуется вероятность улучшения эксплуатационных и технологических свойств получаемых материалов.

Мы исследовали возможность использования поливинилхлорида (ПВХ) в производстве МДП в качестве самостоятельного связующего и для частичной замены фенолоформальдегидного связующего (ФФС, фенолоспиртов, новолачных ФФС). Обоснованием выбора этого полимера послужили его высокие физико-механические характеристики, нетоксичность, сравнительная дешевизна.

В работе использовали суспензионный ПВХ марок С-65 и Б-6250Ж (обожженный и необожженный). ИК-спектры обожженного ПВХ имели полосу поглощения в области частот  $1537 \text{ см}^{-1}$ . В остальном спектры идентичны. Появление колебаний в этой области можно объяснить колебанием сопряженной связи, образующейся в цепях макромолекул при обжиге ПВХ, сопровождающемся отщеплением соляной кислоты [1]. Ниже приведена формула колебаний сопряженной связи.



Совмещение ПВХ с древесными опилками проводили в шнековом смесителе при комнатной температуре. С помощью термомеханических кривых (ТМК) установили, что наиболее приемлемым температурным интервалом для переработки такой композиции является 160...170°C. Использовали график прессования для реактопластов.

Изучение влияния количественного соотношения компонентов в композиции и давления прессования (табл.1) показало, что физико-механические свойства образцов удовлетворяют требованиям ГОСТ И1369-79 "Массы древесные прессовочные", если ПВХ содержится 15 и 45%. Увеличение количества ПВХ в полимердревесном материале (ПДМ) влечет за собой улучшение такого показателя, как водопоглощение.

За оптимальные параметры изготовления и переработки полученного материала приняты:

ПВХ - 15%, температура прессования - 170°C; удельное давление прессования - 30 МПа, время выдержки - 1 мин/мм.

Высокие показатели физико-механических свойств готового материала при небольшом содержании полимера нельзя объяснить только наличием сил адгезии между ПВХ и древесным наполнителем. Известно [2], что в условиях переработки ПВХ при высоких температурах порядка 170...180°C происходит отщепление хлористого водорода при частичной деструкции полимера. Естественно ожидать, что выделяющаяся HCl существенно повлияет на химический состав древесины [3]. Провели химический анализ образцов исходной древесины; древесины, подвергнутой пьезотермической обработке при температуре 170°C и удельном давлении 30 МПа в течение 10 мин (условия переработки материала), а также полимердревесного материала, отпрессованного при указанных выше параметрах и измельченного в порошок (табл.2).

Как видно из представленных данных, в сравнении с исходными в опилках, подвергнутых пьезотермической обработке, имеет место термогидролитический распад древесины, сопровождающийся увеличением количества веществ, растворимых в горячей воде и экстрагируемых эфиром, а также уменьшением количества пентозанов, но не затрагивающий трудногидролизуемые полисахариды и лигнин. Данные анализа ПДМ свидетельствуют о

# Электронный архив УГЛТУ

том, что происходят процессы, направленные на накопление нерастворимых в воде веществ, и уменьшение веществ фенольного характера (т.е. экстрагируемых эфиром, а также определяемых как лигнин).

Можно предположить, что ПВХ, с одной стороны, действует как гидролизующий компонент, а с другой – способствует образованию комплексов, нерастворимых в воде, эфире и серной кислоте. Выделяющаяся при прессовании ПДМ  $HCl$  катализирует термогидролитические изменения древесины, приводящие к улучшению гидрофобности конечного материала.

Таблица I  
Влияние количества ПВХ и давления прессования на свойства ПДМ

Содержание ПВХ в ПДМ, %	Удельное давление прессования, МПа	Показатели физико-механических свойств					рН
		плотность, кг/м <sup>3</sup>	разрушающее напряжение при изгибе, МПа	водопоглощение за 24 ч, %	удельная ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	теплостойкость по Вику, °С	
0	30	I330	41,1	разрушаются	4,45	I92	5,8
I5	30	I370	61,3	4,12	5,02	I34	4,8
I5+2 пластификатора (диоктилфталат)	30	I370	57,3	3,14	6,0	I34	-
30	10	I300	60,6	2,23	5,11	I20	4,2
45	10	I330	65,1	1,90	6,22	95	3,9
100	10	I360	32,0	0,11	55,4	74	3,1

Таким образом, ПДМ из древесных опилок и ПВХ образуются в результате суммарного действия ПВХ и продуктов гидролити-

ческого расщепления древесины под влиянием соляной кислоты, выделяющейся при прессовании в результате деструкции ПВХ. Полученный при этом материал имеет физико-механические свойства, соответствующие ГОСТ И1368-79, и является экономически целесообразным.

Таблица 2  
Результаты химического анализа

Показатели, %	Древесина ПВХ	Древесина после термообработки	Исходная березовая древесина
Влажность	4,2	5,7	6,9
Вещества, растворимые в горячей воде	4,7	9,57	7,59
Вещества, экстрагируемые эфиром	1,25	2,58	2,10
Целлюлоза	38,24	39,70	39,70
Пентозаны	21,80	19,20	24,43
Уроновые кислоты	1,68	3,20	3,14
Лигнин	17,34	21,00	21,00

С целью сокращения расхода дефицитной ФФС в производстве МДП и повышения качества материала ПВХ использовали в качестве частичной замены фенолоформальдегидного связующего (табл. 3). ПВХ вводили в композицию в количестве 15% от ее веса (количество связующего в ней - 30%, фурфурола - 13%). Соотношение ПВХ и ФФС 1:1. При этом применение водного раствора резольной ФФС, обычно используемого в производстве МДП, в котором ПВХ не растворяется, не дает ощутимого эффекта, особенно по водопоглощению в сравнении с МДП на основе ФФС. Кроме того, наблюдается прилипание к поверхности пресс-формы. Использование фурфурола, являющегося растворителем как ФФС, так и ПВХ, способствует лучшему распределению компонентов композиции. Кроме того, фурфурол способен проникать вглубь пропитываемых материалов, в частности, древесины,

за счет чего достигается максимальный контакт на границе полимер - древесина. Как следует из табл.3, и фурфурол, и ПВХ способствуют увеличению показателей прочности и удельной ударной вязкости. При использовании их вместе имеет место синергитический эффект. Мы считаем, что этому эффекту способствует образование единого полимердревесного комплекса (ПДК). Для изучения состава получавшегося продукта отделяли полимер, не вступивший в реакцию образования ПДК, от полимера, связанного в единый комплекс с компонентами древесины. В основу такого разделения было положено различие в растворимости продуктов. Отделение ПВХ, не связанного в комплекс, производилось путем исчерпывающей экстракции (120 ч) измельченных пластиков тетрагидрофураном с последующим осаждением полимера водой.

Таблица 3

Физико-механические свойства пластиков

Состав МДП	Физико-механические свойства пластиков			
	плотность, кг/м <sup>3</sup>	разрушающее напряжение при статическом изгибе, МПа	водопоглощение за 24 ч, %	удельная ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>
ФФС, древесные опилки (ГОСТ 11368-79)	1360	66	2,0	4,0
ФФС, ПВХ, древесные опилки	1380	80	2,0	6,0
ФФС, фурфурол, древесные опилки	1360	80	1,4	4,6
ФФС, ПВХ, фурфурол, древесные опилки	1360	110	1,3	7,0...8,0

# Электронный архив УГЛТУ

Как показано ниже, с увеличением содержания ПВХ в композиции количество неизвлекаемого из пластика полимера увеличивается.

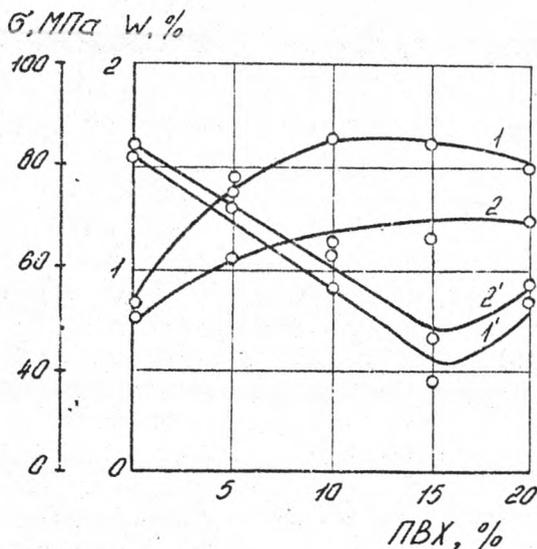
Содержание ПВХ, % вещества, экстра- гируемые тетра- гидрофураном .....	Содержание ПВХ в пластике, %		
	5	15	25
остаток в пластике..	3,74	11,65	17,25
	1,26	3,35	7,75

При этом чистый ПВХ пересажается количественно, ФФС и смесь ее с фурфуролом, отвержденные в условиях прессования пластиков, не растворяются в тетрагидрофуране. Из древесины в условиях нашего опыта ничего не пересажается.

В ИК-спектрах поглощения ПВХ, выделенного из пластика (содержание ПВХ в композиции 15%), появляется полоса поглощения в области  $1735..1750 \text{ см}^{-1}$ , которой не наблюдается в спектрах чистого ПВХ, ФФС и смеси ФФС с ПВХ и фурфуролом, отвержденной в условиях прессования пластиков. Это заставляет думать, что ПВХ участвует в образовании комплекса с древесинной; при выделении его из пластика связь с комплексом разрывается, в результате чего и появляется полоса. Полоса поглощения соответствует частоте колебаний карбонильной группы сложных эфиров. Спектральный анализ образцов пластиков, оставшихся после исчерпывающей экстракции ПВХ тетрагидрофураном, показал наличие этой же полосы поглощения. Причем с увеличением количества вводимого ПВХ интенсивность поглощения соответственно возрастает. Отмеченное дает возможность предполагать наличие прочной связи между ПВХ и древесинной, что способствует получению материала с повышенными физико-механическими показателями, обладающего водостойкостью и светостойкостью.

Изучали также возможность частичной замены связующего поливинилхлоридом при использовании для производства МДП новолачных ФФС. При этом применяли как обычный эмульсион-

ный ПВХ, так и обожженный ( рисунок).



Зависимость физико-механических свойств пластиков от вида и содержания ПВХ в исходной смеси:

1 - разрушающее напряжение при статическом изгибе (эмульсионный ПВХ)

2 - разрушающее напряжение при статическом изгибе (обожженный ПВХ)

1' - водопоглощение за 24 ч (эмульсионный ПВХ)

2' - водопоглощение за 24 ч (обожженный ПВХ)

Оптимальные параметры изготовления и переработки полученного материала:

- соотношение: новолачная смола - ПВХ 20:15. При

# Электронный архив УГЛТУ

этом связующее — древесный наполнитель 35:65, количество отвердителя (уротропин) — 15% от веса связующего;

— способ смешения: вальцевание;

— условия прессования: температура 160°C, удельное давление 30 МПа, время выдержки 1 мин/мм.

В случае использования необожженного ПВХ получается материал с более высокими показателями физико-механических свойств. Очевидно, это связано с тем, что обжиг ПВХ сопровождается потерей хлористого водорода, который согласно ранее приведенным данным катализирует процесс образования ПДМ. Физико-механические свойства пластиков, полученных по оптимальным технологическим параметрам, изложены в табл. 4. Результаты статистической обработки данных испытаний показали, что они представлены с достаточной точностью.

Таблица 4

Физико-механические свойства пластиков  
в зависимости от вида применяемых ПВХ

Применяемые ПВХ	Физико-механические свойства			
	плотность, кг/м <sup>3</sup>	разрушающее напряжение при стати- ческом из- гибе, МПа	водопогло- щение за 24 ч, %	удельная ударная вязкость кДж/м <sup>2</sup>
ГОСТ II368-79	I300...I380	не менее 50	не более 4	не менее 4
ПВХ обожженный	I360	66,3	0,63	3,5
ПВХ эмульсионный	I360	83,0	0,45	4,3

Предлагаемый состав позволяет улучшить основные физико-механические показатели МДП и при этом на 10...20% снизить расход фенолоформальдегидного связующего.

Таким образом, использование ПВХ в качестве связующего вещества, а также в составе фенолоформальдегидного связующего в качестве его частичной замены при производстве МДП экономит ресурсы смолы и тем самым дает возможность за счет освободив-

# Электронный архив УГЛТУ

шихся мощностей расширить выпуск МДП и одновременно создает МДП повышенного качества.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. - М.-Л., 1966.
2. Энциклопедия полимеров. - М., 1972, т.1.
3. Гамова И.А., Пранович А.М. Изучение механизма образования полимердревесного материала. - В кн.: Тезисы докладов VI научной конференции студентов РСФСР. - Казань, 1979.

УДК 674.815-41

В.В.Васильев, Л.П.Коврижных,  
Л.Н.Благодырь, М.А.Петрова  
(Ленинградская лесотехническая академия)

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ СКЛЕИВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ ПРИ МАЛОМ СОДЕРЖАНИИ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

Древесностружечные плиты повышенной атмосферостойкости изготавливают с применением фенолоформальдегидного связующего. В производстве плит склеивание древесных частиц происходит при содержании абсолютно сухого связующего 4...10 г/м<sup>2</sup> поверхности частиц.

Исследовали влияние содержания фенолоформальдегидного связующего на прочность клеевого соединения древесины применительно к условиям изготовления ДСП. Прочность определяли по усилию сдвига при растяжении образцов трехслойной березовой фанеры 3 мм, размер образца 120x20 мм, размер площадки склеивания 20x15 мм.

В качестве связующего применяли фенолоформальдегидную смолу марки СФЖ-3014 в сухом порошкообразном виде. Для этого жидкую смолу сушили в вакуумном сушильном шкафу при 40°С для