

Электронный архив УГЛТУ

- с добавкой 1,5 и 2,0% ПХФН (при введении его в смолу) через 1,5 мес. - в северной (1,5) и средней (1,5) зонах;

-с добавкой 1,5% ХМБВ-3324 (при нанесении его в порошкообразном виде на стружку) через 1,5 мес.- в северной (1,5) зоне и через 2,5 мес.- в северной (1,5) и средней (1,5) зонах;

-с добавкой 0,5% ХМБВ-3324 (при введении в плиты способом опрыскивания стружки) через 1,5 мес.- в северной (1,5) и средней (0,4) зонах и через 2,5 мес.- в средней (1,5) зоне;

- с добавкой 1,0% ХМБВ-3324 (при введении в плиты способом опрыскивания стружки) через 1,5 мес.- в северной (1,5) и средней (0,4) зонах и через 2,5 мес. - в средней (1,5) зоне;

-с добавкой 1,5 ХМБВ-3324 (при ведении в плиты способом опрыскивания стружки) через 1,5 мес.- в северной (1,5) и средней (1,5) зонах.

Минздрав РФ включил эти плиты в «Перечень полимерных материалов, разрешенных к применению в строительстве».

УДК 674.815 - 41: 613.63

Е.М. Разиньков
(Воронежская государственная
лесотехническая академия)

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ КАРБАМИДО-, ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ РАСТРОВОЙ МИКРОСКОПИИ

В работе приведены результаты исследований применимости различных химических препаратов комплексного действия, снижающих выделение из древесностружечных плит формальдегида и одновременно обеспечивающих биостойкость плит. В качестве таких препаратов можно применять хромо-медноборное соединение ХМБВ - 3324 и пентахлорфенолят натрия. Полученные плиты на фенолоформальдегидном связующем с применением этих препаратов разрешены Минздравом РФ для использования в жилых помещениях.

Синтетические смолы находят широкое применение в деревообработке. Наиболее применяемыми из них являются карбамидоформальдегидные (КФС) и фенолоформальдегидные (ФФС). Эти

смолы в больших объемах (особенно КФС) используются при производстве древесностружечных плит (ДСтП), клееной фанеры и других клееных материалов.

При получении таких материалов процесс отверждения смол проходит в основном при температуре 100–170°C. Химизм процесса отверждения этих смол в настоящее время довольно хорошо изучен. Однако физический процесс отверждения смол практически не изучался. Как показали наши работы, для изучения физического процесса отверждения смол применим метод электронной растровой микроскопии.

Опыты были проведены с использованием электронного растрового микроскопа фирмы «Karl Zeiss Jena» с увеличением до 10 тыс. раз. Процесс отверждения изучался на модельных образцах, представляющих собой отвержденную массу КФС (с отвердителем - хлористым аммонием) или ФФС. Толщина образцов составляла 20-50 мкм. Термообработку образцов проводили в основном применительно к производству ДСтП при температуре 105-170°C продолжительностью до 15 мин. Состояние отвержденной массы смол определялось также на образцах ДСтП.

Предварительные опыты показали, что в действительности не подтверждается существующее представление о монолитности тонких клеевых прослоек в клеевых слоях между древесными частицами в ДСтП или между листами шпона в фанере. Даже при отверждении клеев (связующих - применительно к технологии ДСтП) в компактных условиях в массе связующего образуются микропустоты (пузыри). С учетом этой особенности задачи исследований сводились к установлению:

- характера расположения и величины микропустот при холодном и горячем способах отверждения смол;
- особенности испарения влаги и движения фронта отверждающейся массы при отверждении смол;
- степени подвижности участков отверждаемой массы при усадке смол, а также возможности визуального наблюдения за степенью отверждения различных участков смол;
- отличительных особенностей в процессах отверждения КФС и ФФС;
- конфигурации и механического состояния отвержденной массы смол.

Результаты исследований показали следующее.

В отвержденной массе КФС и ФФС имеются пустоты. Характер расположения и величины микропустот при различных способах отверждения смол различны. При холодном способе отверждения смол пустоты наибольшей величины расположены примерно по концентрической окружности, образуя своеобразную зону пустот. Эта зона располагается несколько ближе к периферии капли связующего. Величина пузырей по своим размерам различная.

При термообработке связующих отверждение их также сопровождается образованием внутри отверждаемой массы пустот, но их распределение в массе связующего отличается от распределения при холодном способе отверждения. Сначала под воздействием температуры испаряется влага с периферии капли. Затем фронт отверждающейся массы движется от периферии к центру капли, “замораживая” при движении в своей массе парогазовые пузырьки. Последние имеют тем большие размеры, чем ближе участок расположен к центру капли. Образующаяся на периферии отверждаемой массы связующего корка (панцирь) мешает выходу парогазовой смеси при последующем отверждении массы. В результате парогазовая смесь устремляется к центру, образуя в этой части капли пустоты больших размеров. При воздействии температуры капля увеличивается в размере. Наиболее значительное увеличение размеров происходит при изменении температуры от 105 до 140°C. Это говорит о том, что отвержденная масса связующего при 105°C, находящаяся на периферии капли и на остальных ее участках, еще имеет подвижность под воздействием на нее более высокой температуры. Даже термообработка связующего, содержащего значительное количество отвердителя (1% к массе смолы) в течение 10 мин. не приводит к завершенности реакции поликонденсации олигомера, молекулы которого имеют еще подвижное состояние. Наши опыты подтверждают известные данные о завершении реакции поликонденсации карбамидоформальдегидных олигомеров, используемых в производстве древесных материалов (в том числе и в производстве ДСтП) при более высоких, чем 150°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 ДСтП, выгруженной из горячего пресса,

процесс доотверждения КФС осуществляется в основном центральном слое. Следовательно, и набор прочности связующего при послепрессовой обработке происходит в основном в этом слое ДСтП. На первых стадиях отверждения отвержденная 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 происходит сближение оболочек соседних пузырей и, в конечном счете они как бы срастаются, образуя пространственную структурно-механическую решетку.

Процесс отверждения ФФС аналогичен процессу отверждения КФС, когда в отверждаемой массе образуются пустоты. Отвержденная масса связующего распределяется в клеевом слое в виде участков различной конфигурации, между которыми парогазовая смесь выходит на периферию. На рис. 1 приведен микроснимок одной из зон участка образца фенолоформальдегидной смолы после его термообработки при 170°C в течение 10 мин, что применимо к условиям горячего прессования ДСтП.

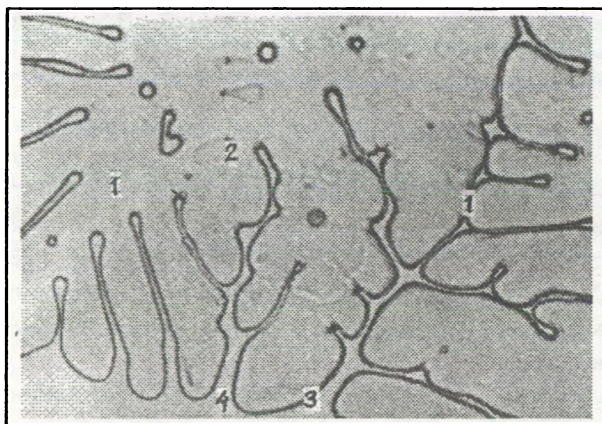


Рис. 1. Зона участка фенолоформальдегидной смолы после термообработки при 170° С в течение 10 мин (увеличение 160 раз): 1- отвержденная масса связующего; 2-парогазовая смесь; 3 - оболочка или корка отвержденной массы; 4-каналы для свободного выхода парогазовой смеси

Отвержденная масса связующего имеет различную степень поликонденсации (см. рис. 1). На периферийных зонах эта масса имеет большую степень поликонденсации, чем во внутренних. Об этом

можно судить по цветовому фону участков. На периферии участка образуется корка отвержденной массы, где степень поликонденсации довольно высокая. Внутри участка сосредоточивается парогазовая смесь, препятствующая глубокой степени отверждения массы связующего. Парогазовая смесь, успевшая выйти наружу из отверждаемой массы до образования корки на периферии зоны, удаляется в окружающую среду. Оставшаяся часть парогазовой смеси остается в отверждаемой массе.

В отличие от процесса отверждения КФС при отверждении ФФС даже при 140°C в течение 10 мин на периферии клеевого слоя не образуется корки (панциря) отвержденной массы. Парогазовая смесь при отверждении массы успевает выходить через образующиеся каналы. Такой панцирь образуется при более высокой температуре при 170°C (см. рис. 1). Периферийная часть отвержденной массы ФФС имеет разрывы большей или меньшей величины. По фотоснимкам цветного изображения участков ФФС можно судить (по цветовой гамме) о глубине процесса отверждения отдельных участков связующего. При 105°C основная масса частично отвержденного олигомера имеет розовый цвет. При 140 и 170°C она приобретает другой цвет. Так, она при термообработке в течение 10 мин при 140°C переходит из розового в темно-желтый. При термообработке в течение 10 мин при 170°C отвержденная масса имеет уже включения темно-коричневого цвета. Эта цветовая гамма еще более сгущается при термообработке образцов в течение 15 мин. Термообработка при 170°C даже в течение 15 мин не приводит отвержденную массу ФФС по глубине отверждения в одинаковое состояние, так как на микроснимках видны участки как с большей глубиной отверждения, так и с меньшей.

Конфигурация отвержденной массы карбамидоформальдегидного связующего имеет форму оболочек парогазовых пузырей, а фенолоформальдегидного - чаще всего форму криволинейных участков, которые в основном сообщаются между собой. Но детальное рассмотрение вида этих участков с большим увеличением показывает, что и в массе ФФС также образуются различные по размерам и форме пузыри. При большом увеличении виден путь движения в клеевом слое парогазовой смеси. При выходе парогазовая смесь иногда разрывает корку или оболочку такого пузыря и продельвает в отверждаемой массе своеобразные каналы, что вызывает образование трещин. При отверждении связующего пузыри сообщаются между собой как отвержденными участками (мостиками), так и через образуемую мембрану (рис. 2).

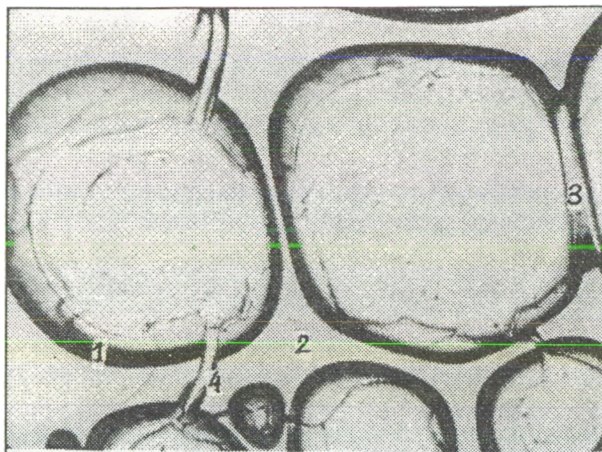


Рис. 2. Участок отвержденной фенолформальдегидной смолы (увеличение 360 раз): 1 - оболочки пузырей; 2 - каналы выхода парогазовой смеси; 3 - мембрана; 4- мостик

Трещины в отверждаемой массе связующего появляются не только за счет каналов, образуемых парогазовой смесью при своем движении, но и, видимо, за счет усадки связующего при его отверждении. Это экспериментально доказывает предположение о возможном разрушении оболочки пузырей парогазовой смесью, заключенной в этих пузырях. В конечном счете участки отвержденной массы связующего при температуре 105–170°C имеют значительные разрушения, которые увеличиваются при повышении температуры и продолжительности обработки образцов при этой температуре. Один из таких участков фенолформальдегидного связующего представлен на микроснимке (рис.3).

Карбамидоформальдегидное связующее в еще большей степени подвергается такому разрушению, чем фенолформальдегидное из-за более низкой термостойкости последнего.

Микроскопические исследования образцов древесностружечных плит показали, что и в модельных образцах, и в ДСтП отвержденная масса связующего имеет пористую структуру, в большинстве мест с большим количеством трещин.

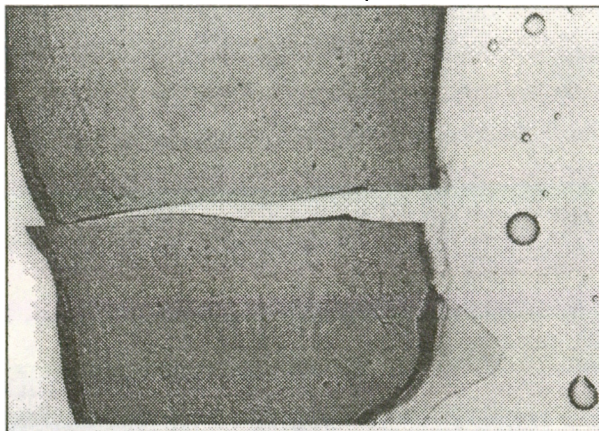


Рис. 3. Разрушенный участок фенолоформальдегидной смолы (увеличение 140 раз)

Выводы

1. Процесс отверждения карбамидо-, фенолоформальдегидных смол сопровождается образованием в отверждающейся массе парогазовых пузырей. В результате отвержденный слой толщиной 20-50 мкм находится не в монолитном, а в пористом состоянии с большим количеством трещин.

2. Примененный для исследования процесса отверждения смол метод электронной растровой микроскопии впервые позволил установить характер расположения и величины микропустот, особенности движения фронта отверждающейся массы смол, возможность визуального наблюдения за степенью отверждения смол, состояние отвержденной массы смол и др., что является важным при изучении процесса структурообразования различных клеевых материалов и плит.

Е. М. Разиньков
(Воронежская государственная
лесотехническая академия)

ОПТИМИЗАЦИОННАЯ МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ ЗАДАННОЙ ПРОЧНОСТИ

Приведена оптимизационная математическая модель процесса получения древесностружечных плит заданной потребителем прочности, позволяющая не только прогнозировать прочность плит по технологическим параметрам их изготовления, но и производить аналитические расчеты для повышения эффективности производства плит.

Модель включает в себя целую гамму основных технологических параметров, участвующих в процессе формирования прочностных свойств плит.

Оптимизационная задача решена с учетом не только получения плит заведомо заданной или максимально возможной прочности, но и с наименьшими материальными затратами. На конкретном примере показана эффективность использования на практике разработанной модели.

Целью работы являлась разработка оптимизационной математической модели процесса получения древесностружечных плит (ДСтП) заведомо заданной потребителем (или ГОСТ) прочности с наименьшими материальными затратами. Для этого одновременно должны быть решены две задачи. Одна математическая модель должна решать задачу оптимизации процесса получения максимальной или заведомо заданной прочности ДСтП, а другая - решать задачу минимизации себестоимости сырья и материалов на производство плит.

Математическая модель, определяющая прочность ДСтП, включает в себя четыре главных фактора

$$\sigma_p = F(\sigma_d, \sigma_c, \delta_k, S_k), \quad (1)$$

где σ_p - предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты, МПа;

σ_d - когезионная прочность древесных частиц, МПа;