УДК 674-419.32 DOI: 10.18324/2077-5415-2018-2-111-115

Модификация фенолоформальдегидной смолы меламино-карбамидоформальдегидной смолой для склеивания фанеры

Е.Г. Соколова

Санкт-Петербургский лесотехнический университет им. С.М. Кирова, Институтский пер. 5, Санкт-Петербург, Россия
nikitinaek@rambler.ru
https://orcid.org/0000-0002-9698-9321
Статья поступила 9.03.2018, принята 14.04.2018

Одной из тенденций развития фанерного производства является применение энергосберегающих технологий. Эта задача решается за счет уменьшения времени склеивания фанеры при соблюдении эксплуатационных требований. Повышение конкурентоспособности фанеры в ряду плитных материалов может быть достигнуто также за счет снижения токсичности продукции. Применение эффективных модификаторов и отвердителей фенолоформальдегидной смолы позволяет решить поставленные задачи. Меламинокарбамидоформальдегидная смола, применяемая как модификатор фенолоформальдегидной смолы, способна улучшить технологические и эксплуатационные свойства фанеры повышенной водостойкости. Определены зависимости времени желатинизации, условной вязкости и угла смачивания от количества вводимой меламинокарбамидоформальдегидной смолы в состав клея. Дальнейшие исследования выполнены с целью оценки эффективности применения модифицированного клея при производстве фанеры повышенной водостойкости. Изложены результаты исследования влияния содержания меламинокарбамидоформальдегидной смолы в составе клея на основе фенолоформальдегидной смолы на эксплуатационные свойства фанеры (прочность склеивания и токсичность продукции). Представлены зависимости прочности и токсичности фанеры от времени склеивания. Установлено, что применение модифицированного клея на основе фенолоформальдегидной смолы позволяет снизить время склеивания, токсичность фанеры и повысить прочность клеевого соединения.

Ключевые слова: фанера; токсичность; модификация; состав клея; феноло- и меламинокарбамидоформальдегидная смолы.

Modification of phenol-formaldehyde resin with melamine-carbamide-formaldehyde resin for bonding plywood

E.G. Sokolova

St. Petersburg State Forest Technical University under name of S.M. Kirov; 5, Institutsky Per., St. Petersburg, Russia
nikitinaek@rambler.ru
https://orcid.org/0000-0002-9698-9321
Received 9.03.2018, accepted 14.04.2018

One of the trends in the development of plywood production is the use of energy-saving technologies. This task is solved by reducing the time of gluing the plywood while meeting the operational requirements. Increasing the competitiveness of plywood in a row of board materials can also be achieved by reducing the toxicity of products. The use of effective modifiers and hardeners of phenol-formaldehyde resin allows to solve the set tasks. Melamine carbamide-formaldehyde resin, used as a modifier of phenol-formaldehyde resin, can improve the technological and operational properties of plywood with increased water resistance. The dependences of gelatinization time, conditional viscosity and wetting angle on the amount of melamine-carbamide-formaldehyde resin introduced into the glue composition are determined. Further studies are performed to assess the effectiveness of the modified glue application in the production of plywood with increased water resistance. The results of the investigation of the effect of the melamine-carbamide-formaldehyde resin content in the composition of the phenol-formaldehyde resin based adhesive on the performance properties of plywood (bonding strength and product toxicity) are presented. Dependences of the strength and toxicity of plywood on gluing time are presented. It is established that the use of modified glue on the basis of phenol-formaldehyde resin can reduce the time of adhesion, the toxicity of plywood and increase the strength of the adhesive joint.

Keywords: plywood; toxicity; modification; adhesive composition; phenol- and melamine-carbamide-formaldehyde resin.

Введение

В настоящее время одной из тенденций развития современной промышленности является внедрение энергосберегающих технологий. В производстве фанеры основными направлениями энергосбережения являются склеивание по интенсифицированным режимам и снижение температуры склеивания без потери производительности процесса. Введение в состав клея отвердителей позволяет получить клеи высокой реакционной способности для интенсификации процесса склеивания.

Для производства фанеры повышенной водостойкости применяют фенолоформальдегидные смолы. Эти смолы могут применяться в качестве основы многокомпонентных клеев. Для ускорения реакции их отверждения используют параформ, резорцин, шунгит, алюмосиликаты, пектол, комбинированные отвердители и модификаторы, а также их комбинации [1–16]. Известен также опыт введения карбамидоформальдегидных смол в состав клея на основе фенолоформальдегидной смолы для повышения реакционной способности полученного клея [17–19].

При введении в состав клея на основе фенолоформальдегидной смолы меламинокарбамидоформальдегидной смолы (МКФС) за счет увеличения количества реакционноспособных групп в клеевой системе могут происходить ускорение отверждения смол с образованием пространственной структуры, повышение прочности и снижение токсичности отвержденного клея [20].

Исследование влияния количества МКФС в составе клея на основе фенолоформальдегидных смол на эксплуатационные свойства и технологию изготовления фанеры повышенной водостойкости является актуальной задачей.

Методика исследования. Для проведения исследований использовали березовый шпон толщиной 1,5 мм, фенолоформальдегидную и меламинокарбамидоформальдегидную смолу. Основные показатели используемых смол приведены в табл. 1.

Для исследования были разработаны составы клеев на основе фенолоформальдегидной смолы, модифицированной МКФС, с введением комбинированного отвердителя (раствор двухромовокислого натрия, карбамида в воде) КО-2. С целью определения влияния количества вводимой МКФС на свойства клеевой композиции были определены продолжительность желатинизации, условная вязкость и краевой угол смачивания.

Для оценки эффективности применения модифицированного клея производилось склеивание березового шпона по ГОСТ 3916.1. Составы клеев и условия склеивания березовой фанеры приведены в табл. 2. Сравнительная оценка прочности экспериментальных образцов фанеры проводилась в соответствии с ГОСТ 9624, после кипячения в течение 6 ч.

Таблица 1

Основные показатели фенолоформальдегидной и меламинокарбамидоформальдегидной смол

Наименование показателя	Величина показателя фенолоформальдегидной смолы марки СФЖ-3013	Величина показателя МКФС с 20%-ным содержанием меламина
Внешний вид, цвет	Однородная прозрачная жидкость от желто-вато-коричневого до красно-бурого цвета	Однородная прозрачная жидкость от белого до светло-желтого цвета
Массовая доля сухого остатка, *%*	40	65
Условная вязкость по ВЗ-246 (4 мм), *с*	60	97
Время желатинизации при 100 ^{0}С, *с*	–	98
Массовая доля свободного фенола, *%*, не более	0,18	–
Массовая доля свободного формальдегида, *%*, не более	0,18	–

Таблица 2

Условия склеивания трехслойной фанеры

Состав клея	Технологические параметры склеивания			
	расход клея, *г/м*^{2}	давление прессования, *МПа*	температура плит пресса, ^0C	продолжительность склеивания, *мин*
СФЖ 3014 – 100 масс. ч. МКФС – 5 масс. ч. КО-2 – 5 масс. ч.	120–130	1,8–2,0	130	8,5
				7,0
				5,5
СФЖ 3014 – 100 масс. ч. МКФС – 10 масс. ч. КО-2 – 5 масс. ч.	120–130	1,8–2,0	130	8,5
				7,0
				5,5
СФЖ 3014 – 100 масс. ч. МКФС – 15 масс. ч. КО-2 – 5 масс. ч.	120–130	1,8–2,0	130	8,5
				7,0
				5,5

Результаты исследования. В результате экспериментов установлено, что введение меламинокарбамидоформальдегидной смолы влияет на свойства клея на основе фенолоформальдегидной смолы.

Изменение времени желатинизации клеевых композиций в зависимости от количества МКФС в составе клея представлено на рис. 1. Введение МКФС в состав клея ведет к уменьшению времени желатинизации. Это связано с наличием в МКФС большого числа метилольных групп, способных вступать во взаимодействие с метилольными группами фенолоформальдегидной смолы с образованием пространственной сетчатой структуры полимера. При применении модифицированного клея имеется возможность снижения времени склеивания при производстве фанеры.

Угол смачивания (рис. 2) и условная вязкость (рис. 3) возрастают при введении в состав клея на основе фенолоформальдегидной смолы МКФС.

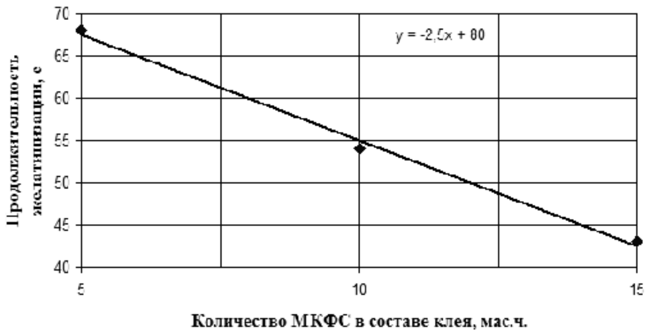

Рис. 1. Зависимость продолжительности желатинизации от количества вводимой МКФС

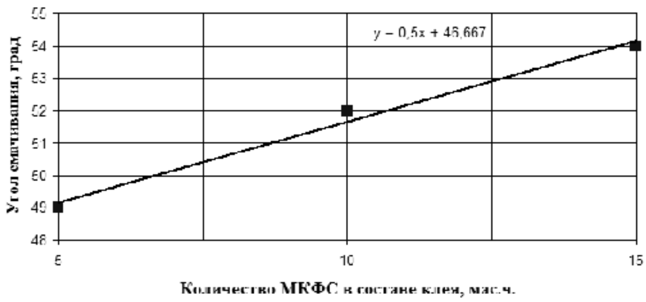

Рис. 2. Зависимость угла смачивания от количества вводимой МКФС

Рис. 3. Зависимость вязкости клея от количества вводимой МКФС

Сравнительные результаты испытаний трехслойной фанеры на прочность при скалывании по клеевому слою и токсичность представлены на рис. 4 и 5. При отверждении МКФС с повышением температуры разрушаются диметиленэфирные связи, и образуются метиленовые связи, которые связывают формальдегид. За счет глубокой степени структурообразования полимера повышается прочность клеевого соединения и снижается токсичность отвержденного клея.

В результате математико-статистической обработки экспериментальных данных получены уравнения регрессии (1), (2):

$$\sigma^{скал} = 1{,}373 + 0{,}023\,t + 0{,}009\,n\,, \qquad (1)$$

$$C^{ф} = 3{,}322 - 0{,}089\,t - 0{,}047\,n\,, \qquad (2)$$

при 8,5 мин ≤ t ≤ 5,5 мин; 5 масс. ч. ≤ n ≤ 15 масс. ч,

где $\sigma^{скал}$ — предел прочности фанеры при скалывании, *МПа*; $C^{ф}$ — содержание формальдегида на 100 г абсолютно сухой массы фанеры, *мг*; *t* — время склеивания, *мин*; *n* — содержание МКФС в составе клея, *масс. ч*.

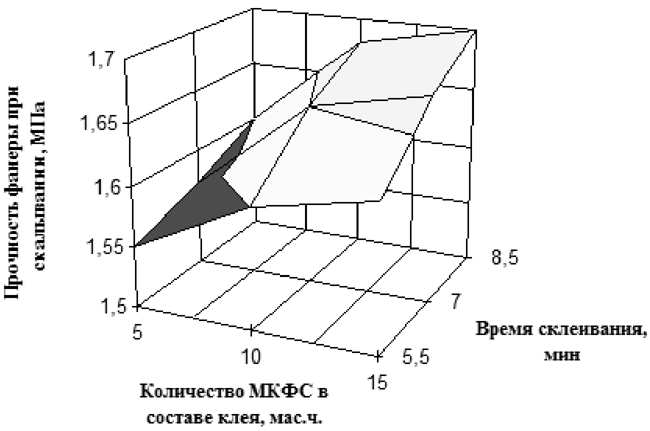

Рис. 4. Зависимость прочности фанеры при скалывании от количества МКФС в составе клея и времени склеивания

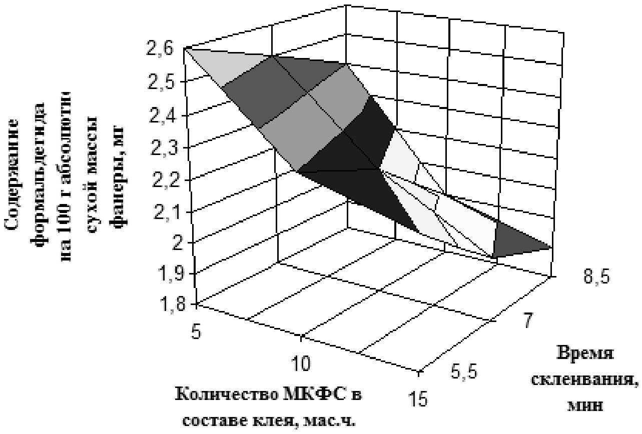

Рис. 5. Зависимость токсичности фанеры от количества МКФС в составе клея и времени склеивания

Анализ результатов показывает, что исследованные клеевые составы позволяют значительно интенсифицировать процесс склеивания фанеры, при этом ее прочность соответствует требованиям ГОСТ 3916.1. Введение в состав клея меламинокарбамидоформальдегидной смолы позволяет получить фанеру повышенной водостойкости.

Токсичность фанеры, склеенной с применением модифицированного клея на основе фенолоформальдегидной смолы, соответствует современным стандартам. Содержание формальдегида уменьшается при увеличении времени склеивания и содержания МКФС в составе клея.

Выводы

Введение в состав клея на основе фенолоформальдегидной смолы МКФС позволяет ускорить процесс отверждения клея. Это обеспечивает уменьшение энергозатрат на склеивание фанеры.

Применение для склеивания фанеры модифицированного клея позволяет также снизить ее токсичность и увеличить прочность клеевого соединения за счет образования полной пространственной структуры полимера.

Введение небольшого количества МКФС не приведет к значительному удорожанию продукции.

Литература

1. Варанкина Г.С., Брутян К.Г., Чубинский А.Н. Модифицированные карбамидоформальдегидные и феноло-формальдегидные клеи для древесно-стружечных плит и фанеры // Клеи. Герметики. Технологии. 2017. № 6. С. 14-19.

2. Варанкина Г.С., Русаков Д.С., Козик П.С. Исследование процессов склеивания шпона фенолоформальдегидной смолой с использованием промежуточных продуктов сульфатно-целлюлозного производства // Системы Методы Технологии. 2016. № 2 (30). С. 120–127.

3. Варанкина Г.С. Анализ эффективности снижения токсичности и сокращения продолжительности склеивания древесных материалов различными модификаторами // Изв. С.-Петерб. Лесотехн. акад. 2015. Вып. 210. С.138-148.

4. Варанкина Г.С., Русаков Д.С., Чубинский А.Н. Склеивание фанеры модифицированными клеями // Системы Методы Технологии. 2015. № 4 (28). С. 133-138.

5. Варанкина Г.С., Чубинский А.Н. Обоснование механизма модификации феноло- и карбамидоформальдегидных клеев шунгитовыми сорбентами // Вестн. МГУЛ - Лесной вестник. 2014. № 2 (101) С. 108-112.

6. Варанкина Г.С., Русаков Д.С. Модификация феноло-формальдегидной смолы побочными продуктами сульфатно-целлюлозного производства // Изв. С.-Петерб. Лесотехн. акад. 2013. Вып. 204. С. 130-137.

7. Иванов А.М, Русаков Д.С., Варанкина Г.С., Чубинский А.Н. Модификация алюмосиликатами феноло-формальдегидных смол для склеивания фанеры // Клеи. Герметики. Технологии. 2017. № 3. С. 13-17.

8. Русаков Д.С., Варанкина Г.С., Чубинский А.Н. Модификация феноло- и карбамидоформальдегидных смол побочными продуктами производства целлюлозы // Клеи. Герметики. Технологии. 2017. № 6. С. 16-20.

9. Русаков Д.С. Модификация фенолоформальдегидной смолы продуктами сульфитно-целлюлозного производства // Системы Методы Технологии. 2016. № 1 (29). С. 113–119.

10. Угрюмов С.А.Способы модификации фенолоформальдегидных смол, применяемых в производстве клееных древесных материалов. Обзор // Клеи. Герметики. Технологии. 2017. № 5. С. 14-19.

11. Угрюмов С.А. Модификация карбамидоформальдегидной смолы олеиновой кислотой для производства плитных материалов конструкционного назначения с использованием костры льна // Леса России: политика, промышленность, наука, образование: материалы науч.-технической конф. СПб., 2016. С. 219.

12. Угрюмов С.А. Анализ химического состава и свойств древесных плит на основе модифицированных клеевых композиций // Вестн. Моск. гос. ун-та леса - Лесной вестник. 2016. № 4. С. 42-43.

13. Угрюмов С.А. Исследование процесса отверждения модифицированной фенолоформальдегидной смолы // Клеи. Герметики. Технологии. 2015. №5. С. 32-34.

14. Чубинский А.Н., Варанкина Г.С. Формирование низкотоксичных древесностружечных плит с применением модифицированных клеев // Лесной журнал. 2013. № 6. С. 67-72.

15. Чубинский А.Н., Варанкина Г.С. Обоснование технологии склеивания фанеры модифицированными клеями // Изв.-я С.-Петерб. лесотехн. акад. 2012. № 201. С. 185-193.

16. Чубинский А. Н., Варанкина Г.С., Русаков Д.С., Денисов С.В. Ускорение процесса склеивания шпона феноло-формальдегидными клеями // Изв. С.-Петербургской лесотехн. акад. 2011. № 194. С. 121-128.

17. Кондратьев В. П., Александрова Н.Д., Чубов А. Б., Залипаев А.А. Совершенствование феноло- и карбамидо-формальдегидных клеев для производства березовой и лиственничной фанеры // Деревообрабатывающая промышленность. 2003. Вып. 4 С. 2.

18. Кондратьев В.П., Чубов А.Б., Соколова Е.Г. Новые виды эффективных клеев для производства водостойкой экологически чистой фанеры // Изв. С.-Петерб. Лесотехн. акад. 2010. Вып. 191. С. 169-179.

19. Кондратьев В.П. Российский рынок смол: рост потребления и производства // Фанера. 2015. Вып. 1. С. 28-33.

20. Кондратьев В.П., Чубов А.Б., Соколова Е.Г. Совершенствование эксплуатационных свойств и технологии фанеры повышенной водостойкости // Изв. С.-Петерб. Лесотехн. акад. 2011. Вып. 194 С. 116-124.

References

1. Varankina G.S., Brutyan K.G., Chubinskij A.N.Modified urea-formaldehyde and phenol-formaldehyde adhesives for chipboard and plywood //Adhesives. Sealing. Technologies. 2017. № 6. P. 14-19.

2. Varankina G.S., Rusakov D.S., Kozik P.S. Research of processes of veneer agglutination by phenol-formaldehyde resin with the use of intermediate products of sulfate-cellulose production // Systems Methods Technologies. 2016. № 2 (30). P. 120-127.

3. Varankina G.S.Analysis of the effectiveness of emission control and reduce the length of the bonding of wood materials with various modifiers //Izvestia SPbLTA. 2015. Vyp. 210. P.138-148.

4. Varankina G.S., Rusakov D.S., Chubinskij A.N.Bonding of plywood modified adhesives // Systems Methods Technologies. 2015. № 4 (28). P. 133-138.

5. Varankina G.S., Chubinskij A.N.Study of the mechanism of the modification of phenolic resins and urea-formaldehyde adhesives shungite sorbents//Moscow state forest university bulletin -Lesnoy vestnik. 2014. № 2 (101) P. 108-112.

6. Varankina G.S., Rusakov D.S.Modification of phenol resin by the by-products of sulphate pulp production //Izvestia SPbLTA. 2013. Vyp. 204. P. 130-137.

7. Ivanov A.M, Rusakov D.S., Varankina G.S., Chubinskij A.N.Modification of aluminosilicates, phenolic-formaldehyde resins for bonding plywood //Adhesives. Sealing. Technologies. 2017. № 3. P. 13-17.

8. Rusakov D.S., Varankina G.S., Chubinskij A.N.Modification of phenolic resins and urea-formaldehyde resins byproducts of pulp production // Adhesives. Sealing. Technologies. 2017. № 6. P. 16-20.

9. Rusakov D.S.Modification of phenol-formaldehyde resin by products of sulfite-cellulose production // Systems Methods Technologies. 2016. № 1 (29). P. 113-119.

10. Ugryumov S.A.Methods of modification of phenol-formaldehyde resins used in the manufacture of laminated wood materials. Review //Adhesives. Sealing. Technologies. 2017. № 5. P. 14-19.

11. Ugryumov S.A.The modification of urea formaldehyde resin oleic acid for the production of plate materials of construction use a shive // Lesa Rossii: politika, promyshlennost, nauka, obrazovanie: materialy nauch.-tehnicheskoj konf. SPb., 2016. P. 219.

12. Ugryumov S.A.Analysis of the chemical composition and properties of wood boards on the basis of modified adhesive compositions // Moscow state forest university bulletin - Lesnoy vestnik. 2016. № 4. P. 42-43.

13. Ugryumov S.A.Study of the curing process of the modified phenol-formaldehyde resin // Adhesives. Sealing. Technologies. 2015. №5. P. 32-34.

14. Chubinskij A.N., Varankina G.S.The formation of low-toxic chipboard with the use of the modified adhesives //Forest Journal. 2013. № 6. P. 67-72.

15. Chubinskij A.N., Varankina G.S. Substantiation of the technology of bonding plywood modified adhesives //Izvestia SPbLTA. 2012. № 201. P. 185-193.

16. Chubinskij A. N., Varankina G.S., Rusakov D.S., Denisov S.V. The reduction for the veneer gluing process duration using fenol-formaldehyde resins //Izvestia SPbLTA. 2011. № 194. P. 121-128.

17. Kondratev V. P., Aleksandrova N.D., Chubov A. B., Zalipaev A.A. The improvement of phenolic resins and urea-formaldehyde adhesives for the production of birch and larch plywood // Derevoobrabativaushayapromishlennost’ (Woodworking industry). 2003. Vyp. 4. P. 2.

18. Kondratev V.P., Chubov A.B., Sokolova E.G. New types of effective adhesives for the production of waterproof environmentally friendly plywood //Izvestia SPbLTA. 2010. Vyp. 191. P. 169-179.

19. Kondratev V.P. The Russian market of resins: consumption growth and production // Fanera. 2015. Vyp. 1. P. 28-33.

20. Kondratev V.P., Chubov A.B., Sokolova E.G. Improvement of operational properties and technology of plywood increased water resistance //Izvestia SPbLTA. 2011. Vyp. 194. P. 116-124.