

УДК 674.093.26

П. А. БЕХТА¹, Г. Є. БІЦЬ²

МОДИФІКУВАННЯ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГІДНИХ СМОЛ АЛЮМОМІСТКИМИ РЕЧОВИНАМИ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ФАНЕРИ

Описано можливість модифікування фенолоформальдегідних смол алюмомісткими сполуками (алюміній сірчаноокислий, алюмоамонійний та алюмокалієвий галуни) для виготовлення фанери. Проаналізовано вплив модифікаторів на міцність фанери на сколювання. Встановлено, що модифікування фенолоформальдегідних смол алюмомісткими сполуками дає змогу отримати клеї, що забезпечують можливість виготовлення фанери підвищеної міцності за менших енергозатрат під час операції склеювання (тиск склеювання зменшується на 50 %, температура склеювання – на 15,4 %, тривалість склеювання – на 40 %, витрата клею – на 40 %). Рекомендуюмо алюмомісткі сполуки додавати до смоли у вигляді 5 %-их та 7,5 %-их розчинів.

¹ Павло Антонович БЕХТА – дійсний член ЛАН України, доктор технічних наук, професор, Національний лісотехнічний університет України. Україна, м.Львів. Тел.: +38(032) 238-44-99, Факс: +38(032) 237-89-05. E-mail: bekhta@ukr.net.

² Галина Євгенівна БІЦЬ – асистент кафедри хімічної технології переробки деревини, Національний лісотехнічний університет України. Україна, м.Львів. Тел.: +38(032) 238-44-09.

Вступ

Модифікування смол дає змогу отримувати різноманітні та багатокомпонентні синтетичні клеї, які мають широкий діапазон фізико-хімічних властивостей. Тому пошук нових речовин для модифікування смол є досить актуальним.

Найчастіше модифікування смол здійснюють шляхом їх наповнення неорганічними та органічними речовинами [8]. Серед органічних виділяють: деревне, лігнінне, пшеничне, житнє, горохове, соєве і рисове борошно, гідролізний лігнін, карбоксиметилцелюлозу, крохмаль і його похідні, борошно з лушпиння різних горіхів, екстракт квебрахо, альбумін та ін. Ці наповнювачі [3,5]: гідрофільні, добре набрякають у воді, активно абсорбують вологу (що приводить до підвищення в'язкості клею), запобігають стіканню смоли з листів шпону, не затуплюють різального інструменту. Деякі з них однак зменшують водостійкість клею, тому для її відновлення до клею додають ще і альбумін. Відмивання гідролізного лігніну від сірчаної кислоти, що залишилась після гідролізу, дає змогу використовувати його як наповнювач замість деревного борошна [4]. Лігнін покращує адгезійні властивості фенолоформальдегідної смоли, оптимальна кількість лігніну 8 % [6]. Деревне борошно надає потрібної в'язкості клею, а пшеничне – належну липкість і покращує якість клейового шару. Протеїново-крохмальні наповнювачі дають змогу виготовляти фанеру із вологого шпону (вологістю 20 %), що приводить до зменшення тривалості сушіння і собівартості готової продукції [12]. Досить високу міцність клейового з'єднання забезпечує наповнення фенолоформальдегідної смоли (ФФС) протеїном арахісу [13].

Неорганічні наповнювачі – каолін, гіпс, крейда, фосфогіпс, цемент, сажа, високодисперсні порошки зі скла та металу, алюмосилікати (синтетичні і природні) [3, 8]. Ці наповнювачі не набрякають у воді і не розчиняються в ній. На в'язкість клею вони впливають слабо, але добре закривають судини деревини, перешкоджаючи проникненню клею через її тонкі шари, а також знижується всмоктування клею, що запобігає виникненню дефекту "голодного склеювання". Зокрема, як активний наповнювач для фенолоформальдегідної смоли можна використовувати відходи виробництва кристалічного кремнію у вигляді високодисперсного кремнеземного порошку [9].

Запропоновано [1] до резольної фенолоформальдегідної смоли додавати наповнювач-затверджувач, який містить продукти хемосорбції силікагелем таких сполук: SiO_2 ; AlF_3 ; H_2SiF_6 ; CaF_2 . Наявність оксидів лужних металів і іонів солей в цьому порошку дає змогу пришвидшити процес склеювання за рахунок підвищення реакційної здатності наповнювача, створення хімічних зв'язків між полімером фенолоформальдегідної смоли та іонами металів. Використання такого клею дає змогу знизити температуру плит преса під час склеювання фанери до 105°C , не збільшуючи тривалості процесу.

Розроблено [2] рецепти клеїв і спосіб приготування клейових композицій на основі ФФС із застосуванням легкодоступних наповнювачів

алюмосилікатної природи – алюмосилікатів із жорсткою каркасною структурою синтетичного і природного походження. Встановлено, що із збільшенням вмісту наповнювача у смоли збільшується умовна в'язкість клею, знижується концентрація, зменшується вміст вільного фенолу та формальдегіду (у разі додавання до смоли 2-3,5 % алюмосилікатів вміст токсичних речовин зменшується до 0,02-0,06 %), зменшується тривалість склеювання, що збільшує продуктивність обладнання. Міцність готової продукції, виготовленої на модифікованому алюмосилікатами клеї, збільшується [2].

Серед великої різноманітності наповнювачів велику увагу привертають речовини, до складу яких входить активний іон Al^{3+} . Відомо [11], якщо до складу неорганічних наповнювачів входить активний іон Al^{3+} , то він покращує властивості смоли. Такі речовини зменшують тривалість склеювання та покращують властивості фенолоформальдегідних смол. Насамперед під час гідролізу солей алюмінію виділяється певна кількість іонів H^+ , які можуть частково нейтралізувати надлишок лужності смоли. Тому використання одного із активних комплексотворювачів Al^{3+} для модифікування фенолоформальдегідних смол здійснюється з метою поглиблення затвердіння та підвищення водостійкості клею [11]. Крім цього, вони є каталізаторами процесу поліконденсації [2, 10, 11].

Тому, зважаючи на високу активність наповнювачів, що містять в своєму складі алюміній, **метою дослідження** є вивчення можливості використання алюмомістких наповнювачів для модифікування фенолоформальдегідних смол у виготовленні фанери.

Матеріали та методи досліджень

Для виконання експериментальних досліджень використовували такі матеріали: березовий лущений шпон (розміром $300 \times 300 \times 1,5$ мм; вологістю $8^{\pm 2}$ %), фенолоформальдегідну смолу. Як наповнювачі застосовували: алюміній сірчаноокислий – $\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; алюмоамонійний галун – $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; алюмокалієвий галун – $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Їх додавали до смоли у сухому порошкоподібному вигляді (0,5; 1,0; 1,5; 2,0 мас. ч на 100 мас. ч смоли) та у вигляді 5-и; 7,5-и та 10-и %-их розчинів з розрахунку 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 мас. ч речовини на 100 мас. ч смоли. Окрім цього, для порівняння використовували наповнювачі органічного походження: деревне і житнє борошно, які додавали до смоли у сухому порошкоподібному вигляді (0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мас. ч на 100 мас. ч смоли).

Табл. 1. Рівні та інтервали змінювання чинників

Назва чинника	Нормалізоване позначення	Рівень змінювання чинника			Інтервал змінювання чинника
		нижній (-1)	основний (0)	верхній (+1)	
Тиск склеювання, МПа	x_1	1,0	1,5	2,0	0,5
Температура склеювання, $^\circ\text{C}$	x_2	110	120	130	10
Тривалість склеювання, хв	x_3	6	8	10	2

Витрата клею, г/м ²	x_4	90	120	150	30
-----------------------------------	-------	----	-----	-----	----

Дослідження виконували за два етапи. На *першому етапі* здійснювали підбір рецептури клею, вивчали його властивості (в'язкість, концентрацію іонів водню (рН), час затвердіння за температури 100 °С), а також з'ясовували вплив рецептури клею на міцність фанери на сколювання. Виготовляли п'ятишарову фанеру за таких режимних параметрів склеювання: температура – 130 °С; тривалість – 10 хв; тиск – 1,8 МПа; витрата клею – 150 г/м².

На *другому етапі* досліджень розробляли режими склеювання фанери для рецептури клею, відібраної на першому етапі. Як план експерименту був прийнятий композиційний тривірневий симетричний план В₄, найбільш близький до D-оптимального [7]. Рівні та інтервали змінювання чинників наведено в табл. 1.

Перевірку однорідності дослідів здійснювали за критерієм Кохрена. Оцінку значущості коефіцієнтів регресії здійснювали за допомогою критерію Стюдента. Перевірку адекватності математичної моделі – за допомогою критерію Фішера.

У всіх дослідженнях міцність фанери на сколювання після кип'ятіння взірців протягом 1 год визначали відповідно до ГОСТ 3916.1-96.

Результати та їх обговорення

Вплив порошкоподібних алюмомістких наповнювачів на властивості клеїв і фанери. Встановлено, що у разі додавання до ФФС як алюмомістких, так і органічних наповнювачів міцність фанери на сколювання у 2,0-2,5 раза перевищує стандартне значення міцності (для фанери із листяних порід 1,5 МПа).

Однак варто зазначити, що у разі додавання органічних наповнювачів (деревного і житнього борошна) до фенолоформальдегідної смоли, вони добре змішуються із нею, утворюючи однорідний клей, добре набухають у воді, підвищують в'язкість клею, надають йому доброї липкості, запобігають стіканню смоли із листів шпону.

Якщо додаємо до фенолоформальдегідної смоли алюмомісткі наповнювачі, то отримуємо клеї, які не відповідають низці експлуатаційних та технологічних вимог. Насамперед, клеї неоднорідні, частинки наповнювачів збиваються у грудки, залишаючись на стінках посудини; клеї погано наносяться на поверхню шпону. З цих міркувань застосування алюмомістких наповнювачів у сухому порошкоподібному вигляді для виготовлення фанери є недоцільним.

Вплив розчинів алюмомістких наповнювачів на властивості клеїв і фанери. Оскільки алюміній сірчаноокислий добре розчиняється у воді кімнатної температури, а алюмоамонійний та алюмокалієвий галуни – лише на 85-90 %, то в подальших дослідженнях застосовували розчини наповнювачів. Розчини із смолою утворюють однорідні композиції, в'язкість яких зменшується; клей добре наноситься на шпон та швидко просочується в пори деревини.

У разі додавання до ФФС 0,05-0,25 мас. ч 5 %-их розчинів алюмомістких наповнювачів міцність фанери на сколювання практично не змінюється і становить: для алюмінію сірчаноокислого 3,10-2,62 МПа, для алюмоамонійного галуна – 3,16-2,12 МПа, для алюмокалієвого галуна – 2,85-3,30 МПа (рис. 1). За

подальшого збільшення вмісту наповнювачів у смолі від 0,5 до 2,0 мас. ч міцність фанери на сколювання різко зменшується (на 50-70 %). Аналогічний характер залежності міцності спостерігається для 7,5 %-их (рис. 2) і 10 %-их розчинів наповнювачів.

Однак, у разі додавання до смоли 0,5-2,0 мас. ч 10 %-их розчинів наповнювачів, утворюється неоднорідна клейова композиція із значною кількістю згустків, яку досить складно рівномірним шаром нанести на поверхню шпону. Це стало причиною, яка унеможливила виготовлення фанери за такого вмісту наповнювачів.

Окрім цього, алюміній сірчаноокислий та алюмоамонійний галуни забезпечують вищу міцність фанери на сколювання, ніж алюмокалієвий галуни.

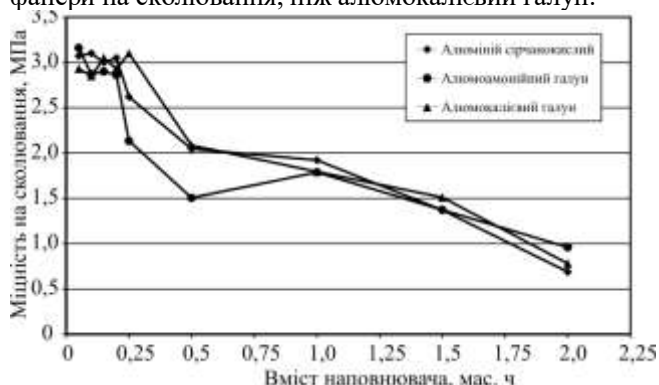


Рис. 1. Залежність міцності фанери на сколювання від типу і вмісту 5 %-го розчину наповнювача

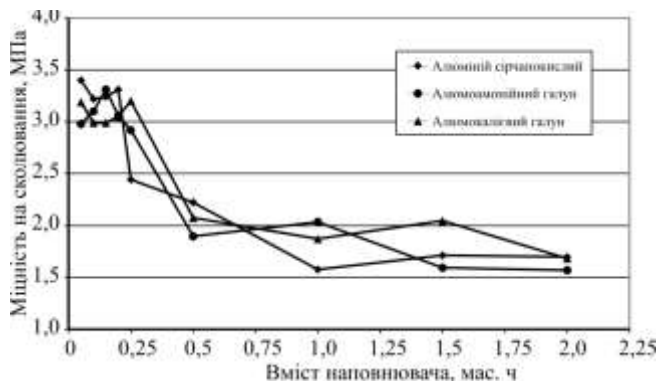


Рис. 2. Залежність міцності фанери на сколювання від типу і вмісту 7,5 %-го розчину наповнювача

Таким чином, додавання до смоли неорганічних наповнювачів у вигляді розчинів порівняно із порошкоподібними наповнювачами дає змогу утворювати однорідні клейові композиції, клей добре наноситься на шпон та швидко просочується деревиною, забезпечується висока міцність склеювання.

Табл. 2. Властивості клеїв і міцність фанери на сколювання

Показники	Наповнювач (суміш алюмомісткого + органічного)					
	7,5 %-ий розчин алюмінію сірчаноокислого		7,5 %-ий розчин алюмоамонійного галуна		7,5 %-ий розчин алюмокалієвого галуна	
	0,15 мас. ч					
	деревне борошно	життє борошно	деревне борошно	життє борошно	деревне борошно	життє борошно

Міцність фанери на сколювання, МПа	3 мас. ч					
	3,68	4,09	3,30	3,22	3,86	3,55

У табл. 2 наведено значення властивостей клеїв і міцності фанери на сколювання у разі одночасного додавання до фенолоформальдегідної смоли як алюмомістких, так і органічних наповнювачів. Внаслідок такого спільного додавання наповнювачів також отримуємо однорідні клейові композиції, які добре наносяться на шпон і забезпечують утворення міцного клейового з'єднання.

Режими склеювання фанери. Реалізація експериментальних досліджень, згідно з першим етапом, дала змогу обрати для подальших досліджень таку рецептуру клею: фенолоформальдегідна смола – 100 мас. ч, 7,5 %-ий розчин сірчанокислого алюмінію – 0,15 мас. ч, житнє борошно – 3 мас. ч.

Визначення режимів склеювання фанери на основі обраного рецепту здійснювалось шляхом реалізації плану другого порядку В₄.

Після оброблення експериментальних даних отримано адекватну регресійну залежність міцності фанери на сколювання ($\sigma_{ск}$), яка має такий вигляд:

$$\sigma_{ск} = 3,87 + 0,22x_1 + 0,63x_2 + 0,29x_3 + 0,10x_4 - 0,28x_1^2 + 0,19x_2^2 - 0,34x_3^2 - 0,21x_4^2 - 0,07x_1x_2 + 0,06x_1x_3 - 0,03x_1x_4 + 0,06x_2x_3 + 0,02x_2x_4 - 0,17x_3x_4$$

Найістотніший вплив на міцність фанери на сколювання чинять в порядку спадання температура, тривалість і тиск склеювання, витрата клею. Якщо правильно підібрати тиск, температуру і тривалість склеювання, то витрату клею можна зменшити на 40 % (до 90 г/м²), не погіршуючи міцності, а навіть підвищуючи її в 2,5-3 рази, порівняно з мінімальним значенням міцності на сколювання, відповідно до ГОСТ 3916.1-96 (1,5 МПа). У табл. 3 наведено деякі можливі режими склеювання фанери, виготовленої на основі фенолоформальдегідного клею модифікованого алюмінієм сірчанокислим, які дають змогу на 50 % зменшити тиск склеювання, на 15,4 % – температуру склеювання, на 40 % – тривалість склеювання, на 40 % – витрату клею.

Табл. 3. Рекомендовані режими склеювання

Варіант	Значення режимних параметрів склеювання				Міцність фанери на сколювання*, МПа	
	Тиск, МПа	Температура, °С	Тривалість, хв	Витрата клею, г/м ²	експеримент	модель
0**	1,8	130	10	150	2,76	-
1	1,0	130	10	150	3,41	4,10
2	1,0	110	10	150	3,14	2,42
3	1,0	130	6	150	3,17	3,60
4	1,0	110	6	150	2,83	2,42
5	1,0	130	10	90	3,54	4,02
6	1,0	110	10	90	2,6	2,54
7	1,0	130	6	90	2,85	3,10
8	1,0	110	6	90	2,25	1,86
9	1,5	130	8	120	4,65	4,69
10	1,5	110	8	120	3,48	3,43
11	1,0	120	8	120	3,66	3,37

12	1,5	120	10	120	4,02	3,82
13	1,5	120	6	120	3,05	3,24
14	1,5	120	8	150	3,49	3,76
15	1,5	120	8	90	3,83	3,56

Примітка: * – регламентоване значення міцності фанери на сколювання згідно з ГОСТ 3916.1-96 – не менше, ніж 1,5 МПа.; ** – контроль

Висновки

Модифікування фенолоформальдегідних смол алюмомісткими сполуками, дає змогу отримувати клеї, що забезпечують можливість виготовлення фанери без втрати її міцності за нижчих значень температури (110-120°С), тиску (1,0-1,5 МПа) та тривалості склеювання (6-8 хв.) і витрати клею (90-120 г/м²). Для цього достатньо навіть мінімального вмісту наповнювача (0,05-0,15 мас. ч на 100 мас. ч смоли).

Рекомендується алюмомісткі речовини додавати до смоли у вигляді 5 %-их та 7,5 %-их розчинів.

ЛІТЕРАТУРА

1. А.С. 735619 СССР. Клеевая композиция для изготовления фанеры и древесно-волоконных плит / Вилкас Р.В., Пуоджюкина Р.А. – Опубл. 09.11.77, Бюл. № 19.
2. Варанкина Г.С., Высоцкий А.В., Черных А.Г., Белослудцева Е.В. Эффективные малотоксичные алумосиликатные наполнители фенолоформальдегидных клеев для фанеры и древесных плит // Деревообрабатывающая промышленность, 1995. – № 3. – С. 6-8.
3. Доронин Ю.Г., Мирошниченко С.Н., Свиткина М.М. Синтетические смолы в деревообработке. – М. : Лесн. пром-сть. – 1987. – 224 с.
4. Кондратьев В.П., Топоркова Г.В., Кондратьева И.Б. Изыскание новых наполнителей для фенолоформальдегидных смол // Сборник трудов ЦНИИ фанеры. – М. : ЦНИИ. – 1978. – № 9. – С. 38-41.
5. Куликов В.А. Производство фанеры. – М. : Лесн. пром-сть, 1976. – 368 с.
6. Разиньков Е.М., Васильев В.В. Физико-механические свойства и стойкость к дереворазрушающим грибам древесностружечных плит на фенолоформальдегидном связующем с добавкой фенолоспирта // ВНИИдеревооб. пром-сти. Балабаново, 1978. – С. 7.
7. Таблицы планов эксперимента для факторных полиномиальных моделей/ Справочное издание // Бродский В.З., Бродский Л.И., Голикова Т.И. и др. – М. : Металлургия, 1982. – 752 с.
8. Темкина Р.З. Синтетические клеи в деревообработке. – М. : Лесн. пром-сть, 1971. – 286 с.
9. Чубинский А.Н., Казакевич Т.Н. Склеивание хвойной фанеры при пониженных температурах // Деревообрабатывающая промышленность, 1992. – № 4. – С. 4-5.
10. Эльберт А.А., Коврижных Л.П., Васильев В.В. Модификация фенолоформальдегидных смол для древесностружечных плит // Деревообрабатывающая промышленность, 1979. – № 7. – С. 3-4.
11. Эльберт А.А. Химическая технология древесностружечных плит. – М. : Лесн. пром-сть, 1984. – 224 с.
12. The role of protein starch glutenous glue extenders in plywood // "Wood Based Panels Int.", 1988. – 8, № 1, 35-36.
13. Roy D.C., Chanda S.K. Ground-nut protein blended phenol-formaldehyde resin for plywood // IPIRI J., 1971. – № 4, 202-204.

P. A. Bekhta, G. Ye. Bits

**MODIFICATION OF PHENOL-
FORMALDEHYDE RESINS BY
ALUMINIUM CONTAINING
COMPOUNDS**

The possibility of the modification of phenol-formaldehyde resins by aluminium containing compounds for plywood production are described. The influence of modifiers on the shear strength of plywood is analysed. It is indicated that modification of phenol-formaldehyde resins by aluminium containing compounds allows to get glues which provide possibility of making of plywood of the promoted shear strength for less energy consumption during the operation of press-ing. It is recommended to add the aluminium containing compounds to resin as solutions.

