

ЛИТЕРАТУРА

1 Ежегодный обзор рынка лесных товаров. 2011-2012 годы / ЕЭК ООН; ФАО. – Нью-Йорк; Женева: ООН, 2012. – 217 с.

УДК 674.815

Е. П. Шишаков, ст. науч. сотр., канд. техн. наук
С. И. Шпак, доц., канд. техн. наук
П. А. Чубис, ст. препод., канд. техн. наук
М. О. Шевчук, доц., канд. техн. наук
eshishakov@mail.ru (БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ ТЕХНИЧЕСКОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

В настоящее время на деревообрабатывающих предприятиях Республики Беларусь проводится модернизация производств. После ее завершения, запланированной на 2015–2016 гг., производственные мощности предприятий увеличатся в 1,5–2,5 раза. В частности производство фанеры увеличится до 290 тыс. м³, а производство древесностружечных плит (ДСтП) до 1300 тыс. м³. Потребности внутреннего рынка Республики Беларусь составляют 50 тыс. м³ фанеры и 800 тыс. м³ ДСтП.

По этой причине основная часть продукции должна быть продана на внешних рынках в условиях жесткой конкуренции. Для успешной конкуренции продукция должна соответствовать двум основным требованиям: высокое качество и низкая стоимость. Для выполнения указанных требований используется ряд технологических, организационных и логистических мероприятий.

В настоящее время при производстве фанеры и ДСтП используется преимущественно карбамидоформальдегидные смолы различных марок. При этом они либо производятся на самом предприятии, где выпускают древесные плиты или фанеру, либо закупаются за рубежом, преимущественно в Российской Федерации. Доля затрат на смолу в структуре себестоимости готовой продукции довольно велика и составляет около 25–30%.

Применение недорогих наполнителей в составе связующего позволяет уменьшить расход смолы и соответственно снизить себестоимость продукции, а также повысить ее качество за счет снижения содержания свободного формальдегида в готовой продукции.

В настоящей работе в качестве наполнителя использовался технический диоксид кремния (ТДК) – отход производства минеральных удобрений, техническая характеристика которого приведена в табл. 1.

Согласно технической документации ТДК может содержать некоторое количество минеральных кислот, которые будут диффундировать из частиц ТДК в смолу и вызывать ее подкисление, а, следовательно, и влиять на ее свойства.

Таблица 1 - Свойства технического диоксида кремния

Наименование показателя	Норма	Результат анализа
Внешний вид	порошок и непрочные комочки белого и серого цвета	порошок белого цвета
Массовая доля SiO ₂ в пересчете на сухое вещество, % не менее	70	78
Массовая доля воды, % не более	18,0	9,6
pH водной вытяжки	3,0–6,0	4,6
Остаток на сите с сеткой №0063, % не более	4,0	3,2

Для изучения этого явления исследовалось изменение кислотности (величины pH) водной вытяжки ТДК во времени.

Карбамидоформальдегидная смола (КФС) содержит амидные и аминокгруппы, способные нейтрализовать подкисление реакционной смеси, вызванное выделением кислых компонентов из ТДК. В тоже время кислые реагенты могут активизировать процесс поликонденсации (отверждения) карбамидоформальдегидных олигомеров.

Классическим латентным катализатором отверждения КФС являются аммонийные соли сильных минеральных кислот.

В случае использования ТДК, содержащего неорганические кислоты и их соли, суммарное количество кислых реагентов может значительно увеличиваться. В качестве контроля взят традиционный катализатор – сульфат аммония (СА) в количестве 1% от массы смолы. При использовании СА происходит плавное подкисление клеевой композиции: в течение первого часа величина pH снижается с 7,45 до 6,55, в течение второго часа до 6,22, третьего – до 6,03, четвертого – до 5,92.

При использовании комбинированных систем: катализатор-наполнитель подкисление клеевой композиции происходит значительно быстрее, особенно в течение первого часа. Так для композиции 10% ТДК + 0,5% СА pH составляет 6,18, для композиции 20% ТДК + 0,4 СА – 5,53, а для композиции 20% ТДК + 2% СА – 5,44.

Из опыта работы деревообрабатывающих предприятий известно, что максимальная вязкость клеевой смеси должна составлять 180–200 с. Исходя из этого требования время хранения клеевого состава с

1% СА составляет 16 ч, для системы 20% ТДК + 0,2% СА – 10 ч, для системы 20% ТДК + 0,4% СА – 8 ч, что вполне достаточно в техническом отношении.

В результате протекания реакции поликонденсации, происходящий при выдержке (хранении) клеевой композиции происходит снижение времени желатинизации (отверждения) клеевой композиции при температуре 100°C. При использовании 1% СА время желатинизации свежеприготовленного клеевого состава составляет 95 с, через 4 ч снижается до 90 с, а через 8 часов – до 81 с. При использовании системы 20% ТДК + 0,4% СА время желатинизации значительно меньше и составляет 80 с у свежеприготовленной композиции, 60 с – через 4 часа, и 51 с – через 8 часов с момента приготовления клеевой композиции. Необходимо отметить, что может отверждаться композиция содержащая 20% ТДК без добавки СА. В этом случае время желатинизации составляет 105 с у свежеприготовленной композиции, 96 с через 4 часа и 80 с через 8 часов. Благодаря присутствию примесей кислого характера, содержащихся в ТДК, можно снизить количество основного катализатора отверждения КФС.

Для установления оптимального состава провели исследования по влиянию дозировки СА на время желатинизации смолы КФ-МТ-15, содержащей 10 и 20% ТДК при времени выдержки 3 часа.

При использовании только СА оптимальное количество катализатора составляет 0,8–1,2%, что соответствует количеству, применяемому в промышленности. В этом случае время желатинизации составляет 82–83 с.

Для композиции содержащей 10% ТДК оптимальное количество СА составляет 0,6–0,8%, а для композиции с 20% ТДК – 0,5–0,7% СА. При этих дозировках время желатинизации составляет 63–65 и 60–55 с соответственно, что на 20–30 с меньше, чем при использовании СА. Меньшее время желатинизации позволит проводить более интенсивный режим прессования композиционных материалов (фанера, древесностружечные плиты), изготовленных с использованием композиционных клеев или снизить температуру прессования.

С использованием изученных клеевых композиций были изготовлены опытные образцы пятислойной фанеры. Наружные слои были изготовлены из шпона древесины березы толщиной 1,5 мм. Для внутренних слоев использовали шпон из древесины ольхи. Расход клеев составлял 128 г/м² шпона, давление прессования – 2,0 МПа, температура плит пресса – 120°C, время прессования – 2 мин, время снятия давления – 1 мин. Испытания полученной фанеры проводили через 3 суток после изготовления по ГОСТ 3916.1-36, ГОСТ 9624-93,

ГОСТ 3916.2-96. Полученные показатели и требования ГОСТ 3916.1-96 приведены в таблице 2

Таблица 2 - Показатели качества полученной фанеры

Показатель	Состав связующего			Требования ГОСТ 3916.1-36 и ГОСТ 3916.2-96
	КФС + 1%СА	КФС + 10%ТДК + 1%СА	КФС+ 20%ТДК + 0,5%СА	
Прочность на скалывание в сухом состоянии, МПа	2,1	2,5	2,6	не нормируется
Прочность на скалывание после вымачивания в воде в течение 24 ч, МПа	1,8	2,2	2,1	1,0
Содержание формальдегида, мг/100 г	5,5	5,2	5,0	до 8,0 мг для класса E1

Все образцы полученной фанеры соответствуют требованиям **ГОСТ 3916.1-96**. Причем фанера, изготовленная с использованием в качестве наполнителя ТДК имеет более высокую механическую прочность и более низкое содержание токсичного формальдегида.

Выводы:

1. Технический диоксид кремния (ТДК), образующийся в качестве побочного продукта при производстве минеральных удобрений, содержит примеси кислот, переходящих в клеевую композицию и снижающих рН клея.

2. Применение ТДК позволяет снизить расход традиционного катализатора (сульфата аммония в 1,5–2,0 раза).

3. Использование ТДК повышает реакционную способность клеевой композиции – время желатинизации при 100°С снижается на 20–30 с.

4. Использование ТДК позволяет снизить расход смолы при производстве фанеры на 10–20%.

5. Фанера, изготовленная с использованием ТДК, имеет более высокие механические показатели: прочность в сухом состоянии увеличивается на 19–23%, прочность после вымачивания в воде увеличивается на 16–22%.

6. Содержание формальдегида в фанере, изготовленной с использованием ТДК, снижается на 5–10% относительных.