

Е. В. Коробко, Н. А. Бедик, В. А. Билык, А. А. Барташевич*,
Л. В. Игнатович*, С. С. Утгоф*

ИССЛЕДОВАНИЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТЕРМОУПЛОТНЕННОГО ШПОНА И ИСПОЛЬЗУЕМЫХ КЛЕЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Введение. Деревообработка в Республике Беларусь получила широкое распространение, особенно в больших объемах перерабатывают древесину при производстве мебели и в домо-строении [1–4]. В целях получения необходимого качества изделий детали из плитных материалов и низкосортной древесины облицовывают строганым шпоном из более ценных пород твердой древесины, что позволяет обеспечить высокое потребительское качество изделия [5]. Улучшить все важнейшие эксплуатационные показатели и долговечность многих мебельных и столярно-строительных изделий можно за счет применения шпона из мягколиственных пород после его термоуплотнения. Известны лишь единичные попытки применить похожую методику, в частности, при плоском прессовании шпона в один или несколько слоев [6].

На деревообрабатывающих предприятиях республики используются различные клеи в зависимости от их целевого назначения. В частности, для кромкооблицовывания применяют клеи-расплавы. Они по реологическим характеристикам являются материалами, которые при комнатной температуре находятся в твердом состоянии, а при нагревании становятся вязко-текучими. Выбор конкретного клеевого материала зависит не только от его физико-химических и реологических характеристик, но также от типа оборудования, применяемого на производстве для облицовывания материала. На большинстве фабрик Беларуси для приклеивания уплотненного шпона к криволинейным торцевым поверхностям и торцам сложнопрофильных изделий используется вальцовый метод нанесения клея на станках с ручной подачей. На текущий момент фабрики преимущественно используют клей на основе этиленвинилацетата, производимый немецкой компанией Jowat AG. Рабочая температура данного клея 180–200 °С, что обуславливает определенные требования к клею-расплаву. С момента нанесения клея на кромку до прижатия к ней плиты проходит довольно длительный период, который жестко не контролируется и в течение которого клей-расплав должен оставаться жидким при остывании до более низкой температуры, чем при применении его на высокоскоростных станках с автоматической подачей заготовки. Кроме того, клей-расплав должен иметь большое «открытое время», т. е. то время, по истечении которого нанесенный на поверхность клей начинает терять способность к склеиванию, что должно достигаться за счет снижения температуры размягчения клея. Чтобы получить хорошее качество склеивания, необходимо работать в диапазоне «открытого времени» клея, которое сильно зависит от расхода, свойств склеиваемых деталей и условий окружающей среды (температуры и влажности воздуха). Также необходимо, чтобы поверхность детали была полностью покрыта клеем.

Оптимизация технологии склеивания и снижения себестоимости материалов возможна на основе разработки и исследований реологических характеристик новых клеевых материалов и особенностей их применения с термоуплотненным шпоном.

Цель работы – исследование особенностей применения клеевых материалов при облицовывании столярно-строительных и мебельных элементов термоуплотненным шпоном с учетом изменения его реологических характеристик.

Оборудование, методики и материалы. В настоящее время для изготовления уплотненного шпона и облицовывания им профильных погонажных деталей (наличников, плинтусов, профильных элементов дверной коробки и т. п.) на фабрике дверей «Лоза» (г. Вилейка)

* Белорусский государственный технологический университет, г. Минск.

применяется прокатная установка марки ТЛ-140 [7, 8]. Она была специально сконструирована и изготовлена в рамках выполнения инновационного проекта Институтом тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси совместно с Белорусским государственным технологическим университетом.

В качестве материала для получения уплотненного шпона использована древесина ольхи и березы – наиболее распространенных мягколиственных пород.

Для оценки структуры уплотненного шпона после термообработки получены с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610LV снимки древесины (увеличение в 200 раз при разрешении 640×480 пикс/дюйм).

Оценка потери массы шпона при термообработке проведена с помощью термического анализа, который позволяет получить информацию о составе и свойствах различных материалов, о физических и химических процессах, протекающих в них при нагревании и охлаждении [9]. Использовался термоанализатор ТА-4000 «Mettler Toledo» (Швейцария). Исследования проводились в интервале температур 27–500 °С при скорости нагревания 5 °С/мин. Изменение массы изучаемого вещества записывалось графически в зависимости от температуры и времени нагрева в виде термогравиметрической кривой (ТГ кривая) [9–11]. Одновременно определялась математическая дифференциальная кривая изменения массы (ДТГ) в виде производной по температуре (времени) от функции изменения веса исследуемого вещества $dP/dT = f(T)$.

Эластичность термоуплотненного шпона с клеевым материалом оценивалась по величине прочности на изгиб на приборе ШГ-1 (ШГ-2). Метод основан на определении минимального диаметра стержня, на котором изгибание пластинки шпона с нанесенным клеевым материалом не вызывает разрушения поверхности.

Исследовались клеевые материалы, разработанные белорусскими учеными (модифицированный ПВА (поливинилацетат) клей), и клеи марки КФЖ (карбамидоформальдегидная смола) и Jowat. Модификация ПВА клеев осуществлялась путем введения добавок с целью повышения их тиксотропного показателя. Клей ПВА используется для склеивания слоев ДСП (древесно-стружечной плиты), приклеивания деталей из массива на ДСП, склеивания мягкой древесины, облицовывания пластей шпоном и т. д. Клей-расплав КФЖ – малосодержащий формальдегид – порошкообразный клей с введенным отвердителем и точно дозированными органическими загустителями, используется для приклеивания шпона на древесные плиты и массивную древесину в теплых и горячих прессах. Клеи-расплавы марки Jowat, которые обеспечивают влагостойкость соединения Д3/Д4, используются для облицовывания профильных реек из массива, ДСП и ДВП (древесно-волоконная плита) средней плотности шпоном.

Реологические измерения клеевых материалов выполнялись с использованием реометра «Physica MCR 301» фирмы Anton Paar (Австрия) при непрерывной деформации в диапазоне скоростей сдвига 0,01–2000 с⁻¹ и температуре 20 °С. Измерительная ячейка прибора представляет собой систему коаксиальных цилиндров. Исследуемая среда помещалась в кольцевом зазоре цилиндров и термостатировалась с помощью системы Пельтье. Управление прибором осуществлялось с помощью программного обеспечения Rheoplus/32 V3.40. Результаты автоматической обработки данных выводились на монитор компьютера и записывались в файл.

Для оценки прочностных характеристик клеевых соединений шпона с древесиной в процессе длительной эксплуатации (ускоренное старение) использована методика испытаний клеевых соединений с учетом многократных циклических температурно-влажностных воздействий [12]. Образцы представляли собой две склеенные пластинки длиной 150 мм, шириной 20 и толщиной 5 мм каждая. Через 3 сут после склеивания в них были сделаны поперечные прорезы с расстоянием между ними 10 мм, что и составило размеры площадки для скалывания 20×10 мм. Механические испытания образцов проводили после 40 циклов температурно-влажностных воздействий согласно методике [12]. Контрольные образцы испытывали на прочность при скалывании через 7 сут после склеивания.

Для определения адгезионной прочности клеевых соединений к приклеенному шпону используется механический датчик-адгезиметр «Константа АЦ», который имеет следующие характеристики: усилие отрыва до 200 кг и удельное усилие отрыва F_y до 100 МПа. В основу работы адгезиметра положен принцип измерения усилия отрыва грибка, приклеиваемого к контролируемому покрытию. Усилие отрыва создается поворотным механизмом, который состоит из пары винт–гайка, регулирующей пружинный механизм, в свою очередь связанный с грибком. Величина удельного усилия отрыва рассчитывается по положению верхней грани корпуса относительно шкалы, соответствующей номеру грибка.

Результаты исследований и их обсуждение. Измеренная вязкость КФЖ при 20 °С составила 30 мПа·с и предел прочности при скалывании по клеевому слою материала – не менее 1,5 МПа. Вязкость ПВА при 20 °С была определена 19 мПа·с при плотности 1250 кг/м³. Для клея-расплава Jowatherm получили вязкость 13,5 мПа·с при плотности 1080 кг/м³. Средний показатель адгезионной прочности клеевого соединения ПВА с покрытием равен 9,5 МПа, а для КФЖ – на 12,3% лучше (10,67 МПа).

После проведения циклических испытаний максимальная прочность клеевых соединений на скалывание ($\sigma_{ск}$) была определена для клея Jowat $\sigma_{ск} = 2,1$ МПа, или 18,4% от среднего значения прочности; для модифицированного ПВА $\sigma_{ск} = 1,95$ МПа, или 17,6%. Результаты свидетельствуют о том, что испытанные образцы ПВА клеев удовлетворяют требованиям стандартов, предъявляемым к клеевым соединениям, эксплуатируемым в закрытых помещениях (прочность контрольных образцов находится в пределах 11,0–11,8 МПа). В результате температурно-влажностных воздействий средняя прочность образцов, склеенных импортным или белорусским клеем, составила 8,4 и 7,7% от прочности контрольных образцов соответственно. Результаты показали, что применение модифицированного ПВА клея для уплотненного шпона дает прочностные показатели, сравнимые с широко применяемым импортным клеем-расплавом. При этом стоимость белорусского клея ниже импортного на 30%.

Таким образом, были подобраны клеевые материалы и с их использованием были изготовлены экспериментальные образцы, облицованных уплотненным шпоном.

На рис. 1 показаны снимки (микросъемка) образцов натурального неуплотненного и уплотненного шпона ольхи с нанесенным модифицированным ПВА клеевым материалом.

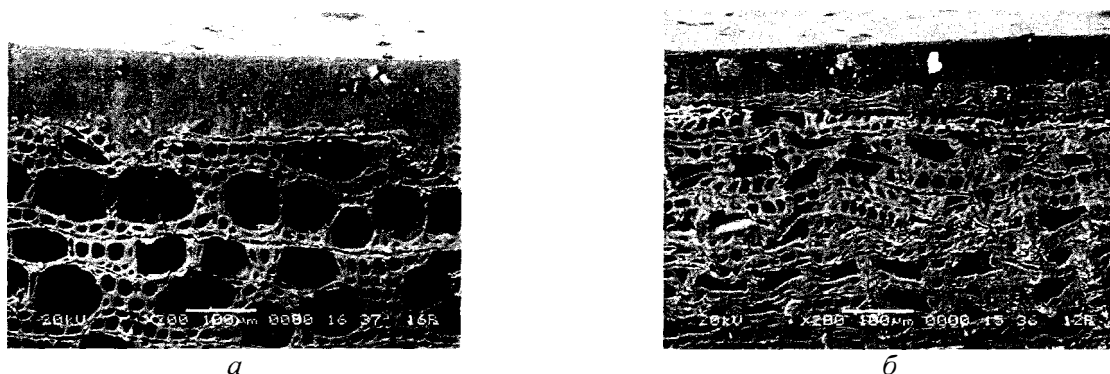


Рис. 1. Образец натурального неуплотненного (а) и уплотненного (б) шпона ольхи с нанесенным модифицированным клеевым материалом (x200)

Полученные снимки структуры древесины и ее контакта с клеевым материалом на микроуровне (рис. 1) позволяют утверждать:

- при нанесении клеевого материала на натуральный (рис. 1, а) и уплотненный (рис. 1, б) шпон глубина проникновения клеевого состава и профиль границы клеевой материал–основа, повторяющий профиль поверхности шпона, различны;

- на снимке образца уплотненного шпона с нанесенным клеевым материалом фиксируется уменьшение клеточного пространства и пористости уплотненного шпона, а также изменение характера его поверхности (граница шпона и клеевого материала более однород-

на, площадь контакта клеевого материала с поверхностью шпона меньше по сравнению с натуральной);

– проницаемость клеевым материалом можно оценить как максимально возможную как для натурального (неуплотненного), так и для уплотненного шпона: клеевой материал заполняет все открытые неровности поверхности шпона;

– при нанесении клеевого материала на уплотненный шпон заметно уменьшение толщины его слоя; это позволило в дальнейшем при склеивании уплотненного шпона с массивом древесины уменьшить количество расходуемого клеевого материала на 30% при сохранении всех эксплуатационных показателей изделия.

Как показывают экспериментальные исследования, уплотнение шпона увеличивает плотность, уменьшает пористость и способствует значительному улучшению физико-механических свойств шпона (табл. 1).

Таблица 1

Показатели физико-механических свойств неуплотненного и уплотненного шпона ольхи

Толщина испытанных образцов, мм	Плотность, кг/м ³	Степень уплотнения, %	Пористость, %	Шероховатость поверхности, мкм	Радиус изгиба поперек волокон, мм
0,8	525	0	65,7	55–63	30
0.442	950	47,0	36.3	5–10	3

Как видно из таблицы, уплотнение шпона древесины ольхи с начальной толщиной 0,8 мм до 0,42 мм (степень уплотнения 47%) определяет допустимый радиус изгиба до 3 мм, что позволяет облицовывать им профильные заготовки с малыми радиусами в сечении.

Термогравиметрические (ТГ) кривые исследуемых образцов (натурального и уплотненного шпона ольхи) приведены на рис. 2.

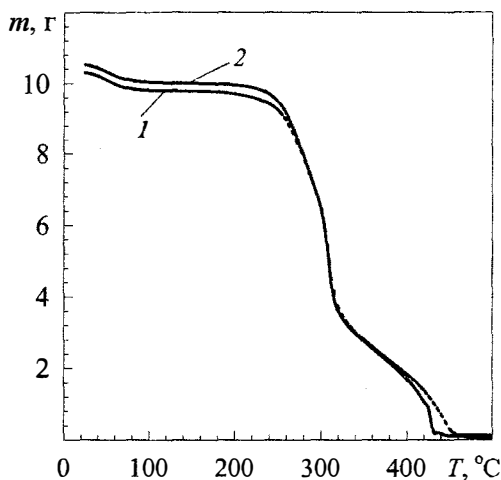


Рис. 2. Зависимость потери массы образца из натурального неуплотненного (1) и уплотненного (2) шпона ольхи от температуры

Результаты показывают, что в процессе нагрева шпона потеря его массы происходит в несколько этапов, что можно объяснить протеканием различных реакций. Наиболее близким аналогом процесса является пиролиз древесины, при котором происходит глубокая деструкция высокомолекулярных компонентов древесины – полисахаридов и лигнина с образованием низкомолекулярных продуктов. Так, лигнин – наиболее термостабильный высокомолекулярный компонент шпона, что обусловлено его ароматической природой. Природный лигнин термопластичен, т. е. при нагревании он способен размягчаться и переходить из стеклообразного состояния в высокоэластичное.

Улучшение эксплуатационных показателей (шероховатости поверхности, радиуса изгиба, плотности и др.) уплотненного шпона мягких лиственных пород – результат совместного влияния поверхностного давления и температуры на химические изменения (пластификация лигнина). Основное отличие натурального и уплотненного шпона из мягколиственной древесины – изменение количественного соотношения связей различной термостабильности вследствие изменения пространственного строения макромолекул лигнина. Под воздействием высокой температуры (110 °С) в присутствии влаги (8%) происходит реакция первичной конденсации. Реакция сшивки с участием бензильного спиртового гидроксила и ароматического ядра с образованием относительно термоустойчивых внутри- и межмолекулярных алкиларильных С-С-связей наиболее известна. Её называют одной из основных причин первичной конденсации лигнина [13], что ведет к увеличению его термостабильности.

Температуры размягчения лигнинов в зависимости от древесной породы колеблются в пределах от 130 до 190 °С для сухих образцов со структурой, близкой к природному лигнину. Кривые на рис. 2 получены при нагреве образцов в процессе термической деструкции. В интервале температур 27–200 °С на термограммах двух образцов наблюдается незначительная потеря массы, обусловленная испарением физической и химически связанной влаги. По достижении температур 200–340 °С в образцах начинается активная стадия пиролиза целлюлозы с возрастающей скоростью потери массы. Потеря массы к этому периоду для образцов натурального и уплотненного шпона составляет 71 и 72% соответственно.

При дальнейшем увеличении температуры до 450 °С наблюдается ещё одна стадия изменения скорости потери массы, что можно объяснить пиролизом лигнина. Суммарная потеря массы по достижении 500 °С для образцов натуральной и уплотненной ольхи составила 99,03 и 99,1% соответственно. Из приведенных зависимостей видно, что термогравиметрический анализ натурального и уплотненного шпона ольхи проходит в различное количество этапов: для уплотненной древесины сокращается последняя стадия термического разложения лигнина, она продолжается в меньшем температурном диапазоне, что вызвано количественным изменением химических связей в нем. Этапы разложения приведены в табл. 2.

В температурном интервале 343–425 °С происходит снижение массы уплотненного шпона на 18,9 %, что свидетельствует о непрерывном термическом разложении лигнина. На температуру размягчения лигнинов влияет присутствие влаги. Вода оказывает на лигнин пластифицирующее действие и уменьшает температуру размягчения (до 80–130 °С), однако этот эффект вызывается лишь небольшим количеством воды. Так, при влагосодержании около 2% температура размягчения природного лигнина снижается до 110–115 °С, и дальнейшее повышение влагосодержания не уменьшает температуру размягчения. Происходят реакции первичной конденсации с образованием прочных термоустойчивых связей [14, 15].

Таким образом, в процессе уплотнения шпона (мягкие лиственные породы, влажность 6%, температура плит пресса 110 °С) происходит переход лигнина в высокоэластичное состояние и пластификация шпона, что оказывает влияние на его формоустойчивость и термостабильность. В процессе охлаждения уплотненного шпона лигнин переходит в стеклообразное состояние. Это позволяет зафиксировать деформацию древесины под влиянием механического воздействия.

В качестве критерия оценки степени пластификации шпона можно принять энергию активации термоокислительной деструкции – избыток энергии, необходимый для разрушения химических связей, образующих основную цепь полимера, под воздействием тепла и кислорода воздушной среды. Энергию активации термоокислительной деструкции (E_d) рассчитывали с использованием метода Бройдо [16], применяемого к пиролизу целлюлозы и основанного на двойном логарифмировании кривых ТГ дериватограммы (рис. 2). Этот метод расчета позволяет оценить зависимости механических свойств материала шпона (ольха) от химического состава и строения [16]. Кривые ТГ были обработаны в интервале температур 25–500 °С. Температуру для расчёта энергии E_d определяли по экстремуму на кривой ДТГ. Аппроксимационный расчет E_d выполняется по формуле $\ln(\ln(100/(100 - \Delta m))) = -E_d/(RT)$,

где Δm – потеря массы образца (в %) при каждой из температур внутри интервала разложения вещества; R – универсальная газовая постоянная, равная $8,31 \cdot 10^3$ кДж/(моль·К).

Таблица 2

Описание термогравиметрического анализа натурального шпона ольхи

Этап	Температурный интервал, °С	Потеря массы		Описание процесса
		%	мг	
1	27,09–99,98	4,7311	0,4878	Сушка
2	99,98–199,69	0,9965	0,1027	Из шпона испаряется связанная влага
3	199,69–290,30	23,5449	2,4277	В целлюлозе протекают реакции расщепления цепей по гликозидным связям, сопровождающиеся реакциями дегидратации
4	290,30–343,21	41,4850	4,2775	Полная аморфизация целлюлозы со значительной потерей массы, начинается переход аморфизированной структуры целлюлозы в карбонизованную (формирование структуры угля). В результате экзотермических реакций выделяется теплота
5	343,21–409,85	12,9599	1,3363	Термическое разложение лигнина. Гомолитическое расщепление связей в метоксильных группах (по связи O–CH ₃)
6	409,85–439,29	8,1209	0,8373	Термическое разложение лигнина
7	439,29–500,22	7,1930	0,7417	Формирование структуры угля из конденсированных многоядерных структур
1–7	27,09–500,22	99,0313	10,2111	Полное термическое разложение шпона с образованием угля

Потеря массы вещества является процессом 1-го порядка ($n = 1$), если соблюдается линейность зависимости $\ln(\ln(100/(100 - \Delta m)))$ от $1/T$. Зная потерю массы (Δm) образца при температуре T , графически строили линию, в которой E_d выражалась тангенсом угла наклона логарифмической зависимости Δm от T [17]. Тогда значение энергии активации деструкции (в кДж/моль) находим по формуле $E_d = \text{tg}\varphi R$. Обработку результатов эксперимента потери массы выполняли в Excel. Ниже приведены графики логарифмической зависимости Δm от T (рис. 3).

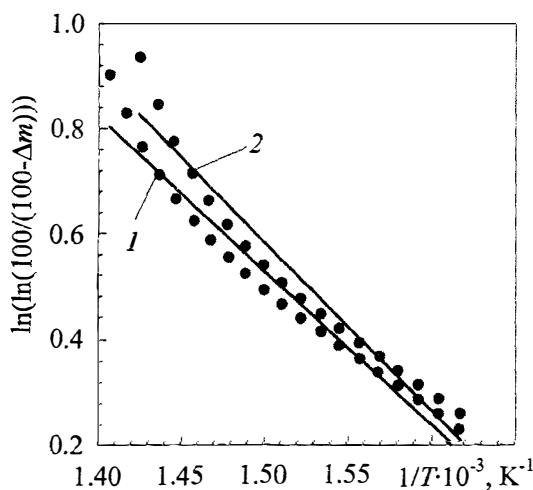


Рис. 3. Зависимость Δm от T при термической деструкции натурального (1) и уплотненного (2) шпона ольхи

Как показала математическая обработка кривых с помощью линейной функции, энергия активации термоокислительной деструкции уплотненного шпона $E_a = 27$ кДж/моль превышает энергию активации натурального шпона $E_a = 24$ кДж/моль на 12,5%, что свидетельствует об увеличении стабильности свойств лигнина после обработки шпона уплотнением. Линейные функции для натурального (кривая 1, рис. 3) и уплотненного (кривая 2, рис. 3) шпона построены с величиной достоверности аппроксимации 0,965 и 0,955 соответственно.

Заключение. Результаты проведенных исследований показали, что изменения взаимодействия клеевого материала с термоуплотненным шпоном обусловлены модификацией эластичности его компонента в результате химической реакции первичной конденсации лигнина, которая протекает при постоянном химическом составе древесины. Пластификация шпона происходит за счет перехода лигнина в высокоэластичное состояние под действием высокой температуры, что оказывает влияние на его формоустойчивость и термостабильность.

Литература

1. Уголев Б. Н. Древесиноведение с основами лесного товароведения: Учеб. для вузов. М.: Лесн. пром-сть, 1986.
2. Перельгин Л. М., Уголев Б. Н. Древесиноведение. М.: Лесн. пром-сть, 1971.
3. Соболев Ю. С. Древесина как конструкционный материал. М.: Лесн. пром-сть, 1979.
4. Барташевич А. А., Игнатович Л. В., Шетько С. В., Бахар Л. М. Технология изделий из древесины. Ч. 1. Типовые технологические режимы. Минск: БГТУ, 2010. – 299 с.
5. Гальцева И. М. Разработка режимов облицовывания древесно-стружечных плит тонким шпоном: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Воронеж, 2005. – 16 с.
6. Zemiar J., Petrik J., Gaff M. The change of veneer thickness after pressing-compression // Annals of Warsaw University of Life Sciences: Forestry and Wood Technology. 2010. No. 72. Pp. 509–513.
7. Заявка на пат. № a201215626 РБ. Станок для уплотнения древесины. Зарегистрирована 17.04.2013 г. / Е. В. Коробко, М. А. Барташевич, В. А. Билык и др.
8. Коробко Е. В., Билык В. А., Барташевич А. А., Барташевич М. А. Исследование физико-механических характеристик уплотненного шпона // Тепло- и массоперенос – 2013. Минск: Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2014. С. 306–312.
9. Термогравиметрический метод анализа [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://msd.com.ua/metody-issledovaniya-struktury-i-svoystv-polimerov/termogravimetricheskij-metod-analiza/> Дата доступа: 10.01.2013.
10. Пилюян О. Г. Введение в теорию термического анализа. М.: Наука, 1984. – 254 с.
11. Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. – 320 с.
12. Поциус А. Клеи, адгезия, технология склеивания: Пер. с англ. / Под ред. Г. В. Комарова. СПб.: Профессия, 2007. – 364 с.
13. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции). М.: Лесн. пром-ть, 1988. – 512 с.
14. Соловьева Т. В. Превращение компонентов лигноуглеводной матрицы в технологии древесно-волоконистых плит: дис. ... докт. техн. наук: 05.21.03. Минск: БГТУ, 1998. – 259 с.
15. Азаров В.И., Буров А. В., Оболенская А. В. Химия древесины и синтетических полимеров: Учебник. 2-е изд., испр. СПб.: Изд-во «Лань», 2010. – 624 с.
16. Прокопчук Н. Р. Определение энергии активации деструкции полимеров по данным термогравиметрии // Пластические массы. 1983. № 10. С. 24–25.
17. Broido A. A. Simple // J. Polym. Science. 1969. Vol. 7, No. 3. Pp. 1761–1763.