

УДК 674.815-41

А.А. Леонович, А.А. Рабыш

С.-Петербургская государственная лесотехническая академия

Леонович Адольф Ануфриевич родился в 1937 г., окончил в 1960 г. Ленинградскую государственную лесотехническую академию, доктор технических наук, профессор, заслуженный работник высшей школы, заслуженный деятель науки РФ, заведующий кафедрой технологии древесных композиционных материалов С.-Петербургской государственной лесотехнической академии. Имеет более 450 статей в области древесноплитного производства, механизмов образования древесных плит, снижения горючести целлюлозосодержащих материалов.
E-mail: wood-plast@mail.ru



Рабыш Александр Александрович родился в 1985 г., окончил в 2008 г. С.-Петербургскую государственную лесотехническую академию, аспирант кафедры технологии древесных композиционных материалов СПбГЛТА. Имеет 4 печатные работы в области древесноплитного производства.
E-mail: scienceman@bk.ru, aw01@bk.ru

ПРИЧИНЫ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ВЛИЯНИЯ ХРОМОМЕДНОГО АНТИСЕПТИКА НА СВОЙСТВА ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

Изучены поверхностные и кислотно-основные свойства антисептированных древесных частиц; предложен аналитический расчет необходимого количества отвердителя карбамидоформальдегидного связующего в присутствии антисептика и определены соответствующие эмпирические коэффициенты.

Ключевые слова: антисептик, древесностружечные плиты, адгезия, карбамидоформальдегидное связующее, кислотно-основные свойства, смачиваемость.

Группировка хром–медь (ХМ) входит в рецептуру многих антисептиков для биозащиты лесо- и пиломатериалов [2]. Специфика изготовления биостойких древесностружечных плит (ДСП-б) состоит в том, что антисептик вводится в измельченные древесные частицы и участвует в образовании плиты при горячем прессовании, отрицательно влияя на условия склеивания ее структурных элементов. Попытки биозащиты ДСП осуществлены авторами ряда работ; систематические исследования опубликованы в работе [4], где дополнительно использовали борную кислоту и тетраборат натрия. Соединения бора, будучи не закрепленными в структуре древесины химически, могут вымываться в условиях эксплуатации, обуславливая расконсервирование материала.

В качестве антисептика был выбран ХМ-11, представляющий собой дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ (ДХК) и сульфат меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (СМ) в соотношении 1:1 по массе, который вводили в древесные частицы в количестве 4 мас. % от абс. сух. частиц. Для раскрытия возможных причин, снижающих качество плит, вначале рассматривали превращения компонентов антисептика в условиях изготовления плиты. В частности, изучено поведение ХМ-11 при сушке (конечная температура 105 °С) и в процессе горячего пресс-

сования при двух температурах: 140 °С – среднеинтегральная температура массы всего наружного слоя трехслойных плит при температуре греющих плит пресса 200 °С; 105 °С – температура внутреннего слоя. Изучали поверхностные свойства древесных частиц для оценки адгезии к ним карбамидоформальдегидного связующего (КФС), а также кислотно-основные свойства древесных частиц, изменяющиеся под воздействием антисептика и влияющие на прочность при когезионном разрушении отвержденного полимера.

Краевой угол смачивания (θ , град) определяли по размерам капли на поверхности фанерных образцов из древесины березы с помощью микроскопа МБС-2 и катетометра Гартнера. На три вида образцов был нанесен антисептик ХМ-11 (расход 1,5 мг/см²), а также СМ и ДХК (по 0,75 мг/см²). Работу адгезии находили по формуле

$$W/S = \sigma_{ж}(1 + \cos \theta). \quad (1)$$

Здесь поверхностное натяжение ($\sigma_{ж}$, мН/м) 55 %-й КФС определяли по высоте подъема в стеклянном капилляре диаметром 0,56 мм.

Буферность древесных частиц при двух режимах термообработки определяли в дистиллированной воде при гидромодуле 20:1, суспензию перемешивали в течение 15 мин при частоте вращения мешалки $n = 300 \text{ мин}^{-1}$. Затем потенциометрическим титрованием определяли зависимость величины рН от объема (V , см³) раствора НСl (концентрация 0,1 н). В программе «Statistica 6.1» квазинытоновским методом [1] рассчитывали эмпирическую зависимость

$$\text{pH} = A_0 + A_1 e^{BV}, \quad (2)$$

где A_0 – характеризует асимптоту, к которой приближается кривая титрования;

$A_0 + A_1$ – исходная величина рН водной суспензии;

B – показатель буферности, см⁻³.

КФС отверждали в пробирке при температуре 90 °С в течение 45 мин, образец карбамидоформальдегидного полимера (КФП) извлекали и определяли прочность при сжатии на машине УМ-5 по ГОСТ 4651–82.

Разрушающее напряжение при изгибе ($\sigma_{изг}$, МПа) и растяжении перпендикулярно пласти (σ_{\perp} , МПа) определяли по ГОСТ 10635–88 и ГОСТ 10636–90, а показатели разбухания (ΔS , %) и водопоглощения (ΔW , %) – по ГОСТ 10634–88 на образцах уменьшенного размера (50 × 50 мм). Показатели нормировали к плотности 700 кг/м³ [5].

При нагревании ДХК взаимодействует с древесинным веществом по следующему уравнению:



Для определения степени α превращения $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в хромат калия K_2CrO_4 (ХК) получали кривую титрования в виде зависимости рН от объема раствора КОН. Для этого готовили 200 см³ раствора ДХК (концентрация $c = 0,095$ %), отвечающего его концентрации в водной суспензии древесных частиц, содержащих ДХК. Концентрацию КОН ($c = 0,071$ %) выбирали та-

ким образом, чтобы его объем был достаточен для перехода ДХК в ХК по уравнению (3), в соответствии с заданной α . Значение $\alpha = 100\%$ отвечает объему титранта 103 см^3 , который находили из соотношения молекулярных масс реагентов с учетом объема исследуемого раствора.

Как известно, прочность склеивания древесных частиц между собой (прочность дискретных клеевых швов) в ДСП зависит от адгезии и когезионной прочности отвержденного КФС. Адгезия определяется физико-химическими свойствами поверхности древесных частиц и полярностью КФС. Количественной характеристикой смачивания служит краевой угол смачивания θ , по которому определяют адгезию [3]. В таблице приведены значения краевого угла смачивания и работы адгезии без отработки и при трех режимах термообработки частиц.

В физико-химическом аспекте ХМ-11 изменяет растекание КФС на поверхности частиц, работа адгезии снижается и это служит одной из причин ухудшения прочности склеивания.

Таблица 1

Условия термообработки		Компоненты						Контроль	
T, °C	τ, мин	ХМ-11		СМ		ДХК		θ, град	W/S, мДж/м ²
		θ, град	W/S, мДж/м ²	θ, град	W/S, мДж/м ²	θ, град	W/S, мДж/м ²		
Без обработки		$\frac{85 \pm 3}{96 \pm 3}$	$\frac{75 \pm 3}{62 \pm 4}$	$\frac{61 \pm 4}{72 \pm 2}$	$\frac{103 \pm 4}{83 \pm 3}$	$\frac{105 \pm 1}{107 \pm 1}$	$\frac{51 \pm 1}{49 \pm 2}$	$\frac{54 \pm 1}{76 \pm 2}$	$\frac{109 \pm 1}{85 \pm 3}$
		$\frac{101 \pm 2}{109 \pm 2}$	$\frac{57 \pm 3}{47 \pm 3}$	$\frac{63 \pm 4}{82 \pm 3}$	$\frac{100 \pm 3}{79 \pm 3}$	$\frac{109 \pm 1}{110 \pm 1}$	$\frac{47 \pm 2}{46 \pm 1}$	$\frac{57 \pm 3}{78 \pm 3}$	$\frac{107 \pm 3}{85 \pm 3}$
105	30	$\frac{90 \pm 2}{101 \pm 2}$	$\frac{70 \pm 3}{56 \pm 3}$	$\frac{69 \pm 3}{88 \pm 3}$	$\frac{94 \pm 2}{72 \pm 3}$	$\frac{109 \pm 2}{109 \pm 1}$	$\frac{47 \pm 3}{46 \pm 2}$	$\frac{60 \pm 2}{80 \pm 2}$	$\frac{104 \pm 2}{82 \pm 2}$
		$\frac{88 \pm 3}{98 \pm 3}$	$\frac{72 \pm 3}{60 \pm 4}$	$\frac{80 \pm 3}{97 \pm 3}$	$\frac{81 \pm 2}{61 \pm 3}$	$\frac{104 \pm 2}{109 \pm 2}$	$\frac{52 \pm 2}{46 \pm 3}$	$\frac{79 \pm 2}{95 \pm 2}$	$\frac{83 \pm 2}{63 \pm 3}$

Примечание. В числителе приведены данные вдоль волокон, в знаменателе – поперек.

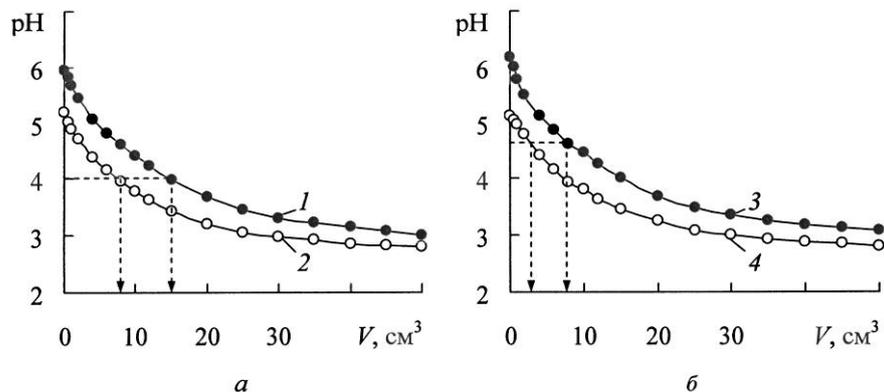


Рис. 1. Кривые титрования водной суспензии древесных частиц раствором HCl ($c = 0,01$ н), содержащих 4 мас. % ХМ-11 (1, 3) и контрольных частиц (2, 4) при двух режимах термообработки: а – $T = 105$ °С; б – 140 °С

При нанесении антисептика ХМ-11 данные испытаний несколько варьируют с изменением режима термообработки из-за превращений ДХК по уравнению (3), СМ в меньшей степени влияет на адгезию. В целом суммарный вклад компонентов антисептика в изменение поверхностных свойств древесных частиц аддитивен вкладу ХМ-11 и во всех случаях является отрицательным. Термообработка частиц не исправляет его негативного влияния.

Второй причиной снижения качества ДСП-б является уменьшение собственной прочности отвержденного КФС. Внешними условиями отверждения служат кислотность среды и тепловое воздействие. В присутствии антисептика с переменным окислительно-восстановительным потенциалом, изменение которого происходит под влиянием ароматической части древесины, условия отверждения КФС варьируют и должны быть учтены в режиме прессования ДСП-б.

Если оптимальным условием отверждения КФ-олигомера является рН 3,8...4,6, то среда древесных частиц в присутствии антисептика изменяется от слабокислой в момент нанесения до нейтральной после их сушки. В этих условиях количество образующейся из NH_4Cl соляной кислоты может оказаться недостаточным для качественного отверждения. Оценить это можно по буферности системы древесина – антисептик и на этом основании определить потребный расход NH_4Cl .

На рис. 1 приведены результаты титрования водной суспензии предварительно подвергнутых термообработке антисептированных и контрольных (без антисептирования) древесных частиц. Из сравнения кривых 1, 2 с кривыми 3, 4 следует, что термообработка древесных частиц оказывает меньшее влияние на буферность суспензии по сравнению с присутствием на частицах ХМ-11. Термообработка антисептированных частиц приводит к некоторому их подщелачиванию. Различие температурных режимов по глубине плиты требует корректировки норм расхода отвердителя NH_4Cl , которые по существующему регламенту для наружного и внутреннего слоев составляют соответственно 0,6 и 2,0 мас. %.

Необходимый расход NH_4Cl можно установить по HCl графически (на рис. 1 обозначено пунктирными линиями) и из уравнений регрессии: для температуры $T = 105^\circ\text{C}$

$$\begin{aligned} \text{pH}_1 &= 2,97 + 2,91e^{-0,0719V}; \\ \text{pH}_2 &= 2,80 + 2,32e^{-0,0873V}; \end{aligned}$$

для температуры $T = 140^\circ\text{C}$

$$\begin{aligned} \text{pH}_3 &= 3,06 + 2,98e^{-0,0798V}; \\ \text{pH}_4 &= 2,81 + 2,32e^{-0,0866V}. \end{aligned}$$

Расход NH_4Cl (в процентах) рассчитывали по формуле

$$q_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{V_{\text{HCl}} N_{\text{HCl}} \cdot 53,5}{m_{\text{а.с.д}} q_{\text{КФС}}} 10,$$

где V_{HCl} – объем HCl , пошедшей на доведение pH суспензии (по данным рис. 1), см;

N_{HCl} – нормальность HCl , г-экв/дм³;

53,5 – молярная масса NH_4Cl , г/моль;

$m_{\text{а.с.д}}$ – масса абс. сух. древесных частиц, г;

$q_{\text{КФС}}$ – норма расхода связующего, для наружного слоя принято 14 %, для внутреннего – 10 %.

Для отверждения КФС на необработанных древесных частицах наружного и внутреннего слоев соответственно требуется 0,6 и 2,0 мас. % NH_4Cl , в то время как на антисептированных частицах расход NH_4Cl следует увеличить соответственно до 1,6 и 3,9 мас. %. Необходимость перехода на установленные расходные нормы NH_4Cl вытекает из прямого эксперимента, так как принятый в технологических регламентах расход NH_4Cl не обеспечивает требуемого уровня качества. Результаты испытания плит, изготовленных при температуре греющих плит пресса 200°C и $\tau_{\text{уд}} = 0,35$ мин/мм толщины, показали, что ДСП-б оказались недостаточно прочными по сравнению с контрольными плитами (табл. 2) из древесных частиц без обработки антисептиком.

Таблица 2

Показатель	Значение показателя для плит	
	ДСП-б	ДСП
$\sigma_{\text{изг}}$, МПа	12,00±1,00	14,00±1,00
σ_{\perp} , МПа	0,31±0,02	0,40±0,03

Ухудшается также и водостойкость ДСП-б (рис. 2). Пониженные значения ΔS и ΔW для ДСП-б, имеющие место только в начальный период испытания, определяются закупоркой открытых пор во внешней капиллярно-пористой структуре плит. Со временем барьер разрушается и водостойкость в присутствии ХМ-11 становится хуже.

Антисептик приводит к изменению времени желатинизации КФС (τ_{100} , с) и прочности отвержденного полимера ($\sigma_{\text{сж}}$, МПа). Конечно, условия отверждения КФС в блоке не адекватны условиям в дискретных клеевых швах ДСП, однако полученные таким образом модельные образцы вполне пригодны для установления влияния ХМ-11 на прочность КФ-полимера.

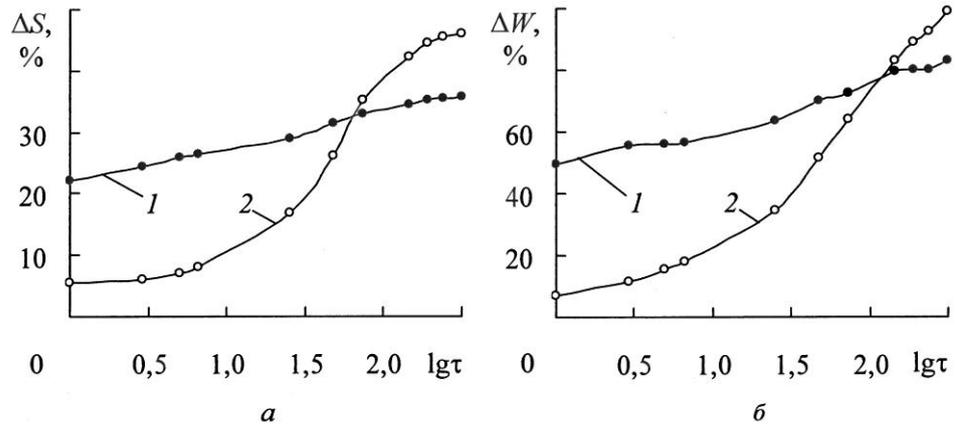


Рис. 2. Кривые кинетики разбухания ΔS (а) и водопоглощения ΔW (б): 1 – ДСП, 2 – ДСП-6

Для эксперимента были изготовлены образцы полимера. В присутствии древесины с ДХК происходит окислительно-восстановительная реакция по уравнению (3) с соответствующим изменением рН среды от 7 (после сушки частиц) до 8 (после прессования плит). Для определения состава измененного антисептика проведено титрование раствора ДХК щелочью (рис. 3): нейтральной среде соответствует степень превращения ДХК $\alpha = 75\%$ (точка 1), а при рН 8 и полном превращении в ХК $\alpha = 100\%$ (точка 2).

Следовательно, измененный антисептик представляет собой систему: СМ, ДХК и ХК в соотношении 4 : 1 : 2. Ее использовали для оценки влияния антисептика на прочность при когезионном разрушении полимера. Оказалось, что эта система замедляет отверждение связующего и ухудшает прочность КФП по причине отсутствия латентности ХХМ (табл. 3).

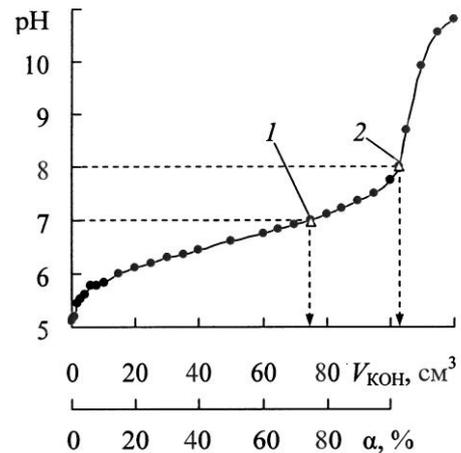


Рис. 3. Кривая титрования раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ раствором КОН (обозначение точек приведено в тексте)

Таблица 3

Показатель	Значение показателя для связующего	
	КФС и ХХМ	КФС (контроль)
τ_{100} , с	$84,8 \pm 0,7$	$67,8 \pm 0,7$
$\sigma_{\text{сж}}$, МПа	$9,6 \pm 1,4$	$11,5 \pm 1,4$

Устранение выявленных причин (что требует специальных исследований) открывает возможность повышения качества ДСП-б. Наиболее доступно увеличение расхода отвердителя.

Выводы

1. Антисептик хром–медь снижает качество ДСП-б за счет ухудшения поверхностных свойств антисептированных древесных частиц и адгезию связующего к ним.
2. Антисептирование древесных частиц изменяет кислотно-основные свойства в сторону увеличения щелочности, затрудняет конверсию карбамидоформальдегидного олигомера в полимер с ухудшением его когезионной прочности, что обуславливает необходимость преодоления буферности за счет повышения расхода отвердителя NH_4Cl : для наружных слоев – до 1,6, а для внутренних – до 3,9 мас. %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вуколов, Э. А. Основы статистического анализа. Практикум по статистическим методам и исследованию операций с использованием пакетов STATISTICA и EXCEL [Текст]: учеб. пособие / Э.А. Вуколов. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Форум, 2008. – 464 с.
2. Горшин, С.Н. Консервирование древесины [Текст] / С.Н. Горшин. – М.: Лесн. пром-сть, 1977. – 336 с.
3. Леонович, А.А. Физико-химические основы образования древесных плит [Текст] / А.А. Леонович. – СПб.: Химиздат, 2003. – 192 с.
4. Разиньков, Е.М. Получение малотоксичных древесностружечных плит [Текст] / Е.М. Разиньков, В.И. Словецкий // Вестник Центрально-Черноземного отделения наук о лесе Академии естественных наук ВГЛТУ. – 1998. – Вып. 1. – С. 135–142.
5. Шварцман, Г.М. Производство древесностружечных плит [Текст] / Г.М. Шварцман, Д.А. Щедро. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Лесн. пром-сть, 1987. – 320 с.

Поступила 01.03.10

A.A. Leonovich, A.A. Rabysh
Saint-Petersburg State Forest Technical Academy

Reasons of Negative Effect of Copper-chrome Wood Preservative on Properties of Wood Particle Boards

Surface and acid-base properties of impregnated wood particles are studied. The analytical calculation is offered for the required quantity of urea-formaldehyde adhesive hardener in the presence of wood preservative, the corresponding empirical coefficients are found.

Keywords: wood preservative, wood particle boards, adhesion, urea-formaldehyde adhesive, acid-base properties, wettability.