

УДК 674.815-41

В.В. Васильев¹, В.В. Быстрова¹, И.В. Розенкова²

¹С.-Петербургский государственный лесотехнический университет

²Российский государственный гидрометеорологический университет

Васильев Виктор Владимирович родился в 1950 г., окончил в 1972 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник кафедры технологии древесных композиционных материалов С.-Петербургского государственного лесотехнического университета. Имеет более 110 печатных работ в области технологии производства древесных плит и связующих веществ.

E-mail: victorvasil@mail.ru



Быстрова Виктория Викторовна окончила в 2008 г. С.-Петербургскую государственную лесотехническую академию, магистр, инженер кафедры технологии древесных композиционных материалов СПбГЛТУ. Имеет 3 печатные работы в области технологии производства древесных плит и связующих веществ.

E-mail: bistrovavika@mail.ru



Розенкова Ирина Валентиновна окончила в 1983 г. Ленинградский государственный университет, кандидат химических наук, генеральный директор ООО «НЕО+», доцент кафедры химии природной среды Российского государственного гидрометеорологического университета. Имеет 25 печатных работ в области физической химии растворов, ионного обмена и в области разработки новых композиционных материалов на основе полиорганосилоксанов.

E-mail: sIVRozenkova@mail.ru



ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ГИДРОФОБИЗАТОРОВ ДЛЯ ДРЕВЕСНЫХ ПЛИТ

Изучены физико-химические свойства гидрофобизаторов на основе полиорганосилоксанов и их влияние на процесс отверждения карбамидоформальдегидной смолы и прочность клеевых соединений древесины. Показано, что для производства древесностружечных плит наиболее перспективны составы, несмешивающиеся с водой.

Ключевые слова: гидрофобизатор, полиорганосилоксаны, древесностружечные плиты, карбамидоформальдегидное связующее, вязкость, смачиваемость, клеевое соединение.

В период кризиса часть российских предприятий по производству древесностружечных плит (ДСП) сумела сохранить финансовую устойчивость за счет расширения номенклатуры выпускаемой продукции. Путем небольшой модернизации существующего оборудования они организовали изготовление ДСП повышенной водостойкости. Плиты этого класса применяются в

© Васильев В.В., Быстрова В.В., Розенкова И.В., 2012

строительстве (подоконники, погонаж, обшивка панелей деревянных домов и др.) и при изготовлении специальной мебели (кухонная, лабораторная, для ванных комнат).

В качестве гидрофобного вещества в производстве ДСП используется парафин. Водостойкие свойства его характеризуются высоким краевым углом смачивания по отношению к воде – $106,5^\circ$ для чистого парафина [12]. Расход этого гидрофобизатора в зависимости от марки производимой плиты составляет 0,6 ... 1,2 % от массы стружки [6]. Его наносят на сухие древесные частицы в виде водной дисперсии парафина (концентрация 60 %, температура около 20°C). Необходимо отметить, что парафин в ней находится в твердом состоянии, поэтому правильно называть такую систему «суспензия», принятое в промышленности название «эмульсия» ошибочно.

Применение парафиновой дисперсии имеет недостатки. Так, присутствие в ее составе значительного количества воды приводит к увлажнению стружечно-клеевой смеси, что увеличивает время прессования ДСП. Хранение и транспортировка дисперсии должны производиться при температуре от 5 до 30°C [4], т.е. в зимний период для этих целей требуются специально оборудованные помещения и транспорт.

Парафин можно использовать не только в качестве гидрофобизатора, но и как модификатор древесной стружки для сокращения расхода смолы [1]. Для этого необходимо понизить впитывающую способность древесины путем покрытия ее поверхности гидрофобным веществом.

При нанесении парафиновой дисперсии на сухую стружку частицы парафина не впитываются в древесину, так как находятся в твердом состоянии. Модификацию осуществляют нанесением дисперсии на влажную стружку с последующей сушкой обработанных древесных частиц при температуре выше температуры плавления парафина [4].

Реализация технологии обработки сырой стружки гидрофобными веществами позволяет сократить расход смолы на 10...15 %, что экономически выгодно [1]. Однако это требует установки дополнительного оборудования для хранения, дозирования и нанесения парафиновой дисперсии перед сушкой стружки в неотапливаемых помещениях цеха ДСП. Это в свою очередь значительно увеличивает дополнительные затраты. Кроме того, современные технологические схемы производства плит, предусматривающие удаление сухой мелкой стружки (фракция $(0,8...1,0)/0$ мм) из потока, приводят к неоправданным потерям модифицирующей добавки.

Таким образом, перспективным направлением развития технологии ДСП повышенной водостойкости является разработка новых видов гидрофобизаторов, которые, помимо основной водоотталкивающей функции, способны при нанесении модифицировать поверхность сухих древесных частиц и сокращать расход смолы.

Для нанесения гидрофобизаторов нового поколения на сухую стружку удобно было бы использовать уже существующее оборудование, т.е. установ-

ки пневматического распыления парафиновой дисперсии. Для получения аэрозоля с оптимальным диаметром частиц 10...12 мкм [11] жидкость, которую подают в форсунку, должна обладать невысокой вязкостью – до 35 с по вискозиметру ВЗ-4 [5].

Хорошими гидрофобными свойствами обладают кремнийорганические полимеры, в частности полиорганосилоксаны, имеющие связи Si-O-Si. В зависимости от степени полимеризации и характера радикалов силоксаны представляют собой жидкости, либо каучукоподобные или твердые вещества, растворимые в органических растворителях [2].

Кремнийорганические соединения применяют для повышения водостойкости и уменьшения смачиваемости поверхности изделий из бетона, металла и древесины, с этой же целью ими пропитывают различные ткани. Защитная пленка образуется в результате взаимодействия активных групп полиорганосилоксанов с гидроксильными группами, входящими в состав обрабатываемого материала, или с водой, адсорбированной на его поверхности. Гидрофобность защитной пленки обусловлена наличием органического радикала, связанного с кремнием, и определенной ориентацией кремнийорганических молекул в пленке. При этом органический радикал ориентирован в сторону окружающей среды, а кремний и кислород, т.е. силоксановая связь, – к поверхности обрабатываемого материала [9]. Кремнийорганические жидкости хорошо совместимы с другими соединениями, что дает возможность регулировать свойства жидкостей или придавать древесине специальные свойства, например биостойкость [8].

Использование кремнийорганических жидкостей известных марок (ГКЖ-11, КЖ 115-262 и др.) для пропитки готовых ДСП показало их неэффективность [10]. При поглощении реагентов от 2 до 81 % от массы плит водопоглощение за 24 ч пропитанных ДСП осталось на уровне или несколько увеличилось по сравнению с необработанной плитой. Только при пропитке плиты 30 %-м водно-спиртовым раствором метилсиликоната натрия (ГКЖ-11) водопоглощение снизилось от 54 до 41 %, что нельзя признать эффективным при уровне поглощения гидрофобизатора 12 %.

Осуществлять гидрофобизацию ДСП методом пропитки кремнийорганическими жидкостями нерационально по нескольким причинам. В промышленности отсутствуют поточные линии для осуществления операции пропитки полноформатных ДСП. Плиту после пропитки необходимо дополнительно сушить для удаления растворителя и шлифовать, так как при контакте ДСП с жидкостью плита интенсивно набухает по толщине. При пропитке происходит поглощение гидрофобизатора в значительных, экономически невыгодных количествах, причем при кратковременной пропитке модифицирующее вещество располагается преимущественно в поверхностных слоях плиты. Более рациональным является равномерное распределение гидрофобизатора по поверхности древесных частиц на этапе приготовления стружечно-клеевой смеси.

Новое поколение гидрофобизаторов на основе полиорганосилоксанов производит в промышленном масштабе ООО «НЕО+» (г. Санкт-Петербург). Разработанные им композиции содержат добавки целевого назначения в зависимости от вида обрабатываемого материала. Гидрофобизаторы применяют для поверхностной обработки массивной древесины и вводят в состав гипсовых строительных смесей с целью повысить водостойкость изделий на их основе.

В табл. 1 приведены показатели физико-химических свойств гидрофобизаторов ООО «НЕО+» на основе трех групп полиорганосилоксанов: не смешивающихся с водой (НД-1), водорастворимых (НД-В) и органикорастворимых, состоящих из двух растворов (НД-1-4к). Каждая группа представлена тремя марками.

Массовую долю сухого остатка гидрофобизаторов определяли по ГОСТ 14231–88, весовым способом с высушиванием в сушильном шкафу при температуре 105 °С; условную вязкость – по ГОСТ 8420–74, используя вискозиметр ВЗ-246 с соплом диаметром 4 мм.

Таблица 1

**Показатели физико-химических свойств
гидрофобизаторов групп НД-1, НД-В и НД-1-4к**

Показатель	Значение показателя гидрофобизатора марки								
	НД-1	НД-1-2	НД-1-3	НД-В-1	НД-В-2	НД-В-3	НД-1-4к-1	НД-1-4к-2	НД-1-4к-3
Внешний вид, запах	Прозрачный бесцветный раствор, без запаха			Прозрачный бесцветный раствор, без запаха			Прозрачный бесцветный раствор, сильный запах		
Массовая доля сухого остатка, %	98,5	98,5	92,2	3,9	4,4	35,8	29,1	28,2	41,5
Условная вязкость при (20,0±0,5)°С по ВЗ-246, с	14,5	14,1	13,9	11,2	11,0	11,4	13,8	14,3	16,2
рН	6,4	6,4	6,0	11,5	11,5	11,5	–	–	–
Смешиваемость гидрофобизатора с водой при (20±1)°С в соотношении по объему 1:2	Не смешивается, расслаивается на две жидкости			Полная смешиваемость			Не смешивается, расслаивается на две жидкости		
Краевой угол смачивания воды на поверхности гидрофобизатора, град.	78,6	85,7	81,5	–	–	–	91,5	87,1	74,5
Время желатинизации КФС с 10 % гидрофобизатора при 100 °С, с	54,1	53,0	54,8	65,5	64,1	134,0	55,7	56,0	56,7

Прямое определение рН проведено только для водорастворимых гидрофобизаторов группы НД-В. Концентрацию водородных ионов остальных растворов определяли по их водной вытяжке. Для ее приготовления в одноразовый стакан брали навеску гидрофобизатора в количестве 20 г и добавляли 80 г дистиллированной воды, перемешивали с помощью магнитной мешалки 10...15 мин, отфильтровывали полученную взвесь через бумажный фильтр «синяя лента», предварительно смоченный дистиллированной водой и измеряли рН в профильтрованном растворе. рН полиорганосилоксанов группы НД-1-4к определить не удалось. При смешивании с водой и последующей фильтрации смеси, как это предусмотрено методикой исследования, происходило отверждение композиции или выпадение творожистого осадка.

При определении смешиваемости гидрофобизатора с водой в стеклянный цилиндр наливали 10 мл испытуемого вещества и, перемешивая, постепенно добавляли 20 мл дистиллированной воды температурой (20 ± 1) °С. Смесь встряхивали, цилиндр устанавливали на столе и в течение 5 мин наблюдали, фиксируя образование расслоения или осадка.

Для нахождения краевого угла смачивания воды по отношению к гидрофобизаторам использовали стеклянную пластину, на поверхность которой сначала наносили тонким слоем гидрофобизатор, а затем каплю дистиллированной воды объемом 0,03 мл. Размеры капли измеряли с помощью микроскопа марки МБС-2 и катетометра Гартнера модели 3806 [7]. Для гидрофобизаторов на основе водорастворимых полиорганосилоксанов группы НД-В краевой угол смачивания не удалось определить, так как после нанесения капля воды растворялась в пленке гидрофобизатора. Для сравнения в аналогичных условиях определяли поверхностное взаимодействие парафина марки Т с водой. Для этого стеклянную пластину нагревали до температуры 80...90 °С, наносили на нее твердый парафин, давали ему расплавиться, распределяли расплав стеклянной палочкой равномерно по поверхности стекла и охлаждали пластину до 20 °С. Затем на поверхность твердого парафина аналогично наносили каплю дистиллированной воды объемом 0,03 мл и измеряли ее размеры. Краевой угол смачивания воды на поверхности твердого парафина марки Т составил 99,1°.

При изучении процесса отверждения карбамидных связующих и для изготовления клеевых швов древесины применяли карбомидоформальдегидную смолу (КФС) марки КФ-К-МТ-20 производства ООО «Шекснинский комбинат древесных плит» (ТУ 2223-006-00206492-97). Смола имела следующие характеристики: массовая доля сухого остатка – 67,9 %, условная вязкость по вискозиметру ВЗ-246 – 57,8 с; рН 7,7.

Определение времени желатинизации связующего при 100 °С проводили на кипящей водяной бане по ГОСТ 14231-88. Содержание гидрофобизаторов – 10 % от массы абс. сухой смолы, что соответствует реальному соотношению расходов гидрофобных добавок (парафин) и смолы в производстве ДСП. Содержание абс. сухого отвердителя (хлорид аммония) – 1 % от массы

абс. сухой смолы. Отвердитель применяли в виде 20 %-го раствора. Время желатинизации КФС без добавок гидрофобизаторов составило 47,4 с.

Прочность клеевых соединений изучали, последовательно нанося на древесину гидрофобизатор и связующее в такой же пропорции, как при отверждении смолы. В качестве модели древесины использовали полоски березовой трехслойной фанеры размером 100×20×3 мм.

На площадки склеивания размером 15×20 мм, расположенные на краю полосок фанеры, наносили методом распыления гидрофобизатор из расчета 0,5 г/м², а затем связующее из расчета 5,0 г/м². В качестве связующего использовали КФС с отвердителем – сухим хлоридом аммония (1,5 % от массы сухой смолы). Концентрация раствора отвердителя 20 %. После нанесения связующего полоски фанеры соединяли внахлест по площадкам склеивания. Образцы прессовали в течение 5,5 мин при температуре 120 °С и удельном давлении 2 МПа. После кондиционирования в комнатных условиях в течение 24 ч определяли прочность клеевых соединений при сдвиге.

Все испытанные гидрофобизаторы можно наносить на древесные частицы методом пневматического распыления, так как они имеют невысокую (менее 35 с) условную вязкость. Щелочной характер исследованных составов приводит к замедлению скорости отверждения КФС. Минимальное воздействие на этот процесс оказывают добавки группы НД-1, при введении 10 % которых время желатинизации смолы увеличивается от 47,4 до 53,0...54,8 с.

Добавки групп НД-В и НД-1-4к имеют невысокий сухой остаток – от 3,9 до 41,5 %, т.е. можно ожидать, что при горячем прессовании плит основное их количество улетучится и в дальнейшем они не смогут выполнять свое назначение. Гидрофобизаторы группы НД-1-4к имеют резкий запах, что свидетельствует о присутствии в них летучих веществ, способных иметь ограничения по ПДК в воздухе производственных помещений.

Краевой угол смачивания воды на поверхности пленки несмешивающихся с водой и органикорастворимых составов находится в диапазоне от 74,5 до 91,5°. Такие значения показателя характеризуют их довольно высокую гидрофобную способность, хотя и несколько меньшую по сравнению с парафином марки Т, краевой угол смачивания которого 99,1°.

Наиболее перспективными являются композиции группы НД-1. Они обладают значительным гидрофобным эффектом, имеют высокий сухой остаток, оказывают минимальное воздействие на замедление процесса от-

Таблица 2

Прочность клеевых соединений древесины, обработанной гидрофобизаторами группы НД-1	
Марка гидрофобизатора	Прочность при сдвиге, МПа
НД-1	3,91
НД-1-2	3,86
НД-1-3	4,03
Контроль (без гидрофобизатора)	3,54

верждения карбамидной смолы, могут наноситься на древесные частицы методом пневматического распыления, как это принято в промышленности.

Обработка поверхности древесины кремнийорганическими соединениями группы НД-1 способствует повышению прочности клеевых соединений на 9,0...16,1 % (табл. 2). Можно предположить, что это связано с уменьшением впитываемости связующего модифицированной древесиной.

Выводы

1. Исследования показали, что в качестве гидрофобизаторов для изготовления древесных плит наиболее перспективными являются несмешивающиеся с водой составы группы НД-1.

2. Кроме основной водоотталкивающей функции, гидрофобизаторы НД-1 выполняют роль модификаторов поверхности древесины для повышения прочности клеевого соединения, вероятно, в результате снижения впитывания ею связующего. На основании этого эффекта можно ожидать сокращения расхода смолы при изготовлении ДСП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев В.В., Веснина Е.Н. Сокращение расхода карбамидоформальдегидной смолы при изготовлении древесностружечных плит повышенной водостойкости // Деревообраб. пром-сть. 2009. № 3. С. 11 – 14.
2. Воронков М.Г., Малетина Е.А., Роман В.К. Гетеросилоксаны. Новосибирск: Наука, 1984. 269 с.
3. Гаврилюк С.Ф., Галкин П.В. Гидрофобизация древесных плит парафиновой эмульсией «Эрговакс 60» // Древесные плиты: теория и практика: материалы 12-й междунар. науч.-практ. конф., 18–19 марта 2009 г. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2009. С. 78–79.
4. Ищенко С.А., Кондратьева Е.В., Васильев В.В. ДСП повышенной водостойкости с парафиновой эмульсией Mobilser 138 // Древесные плиты: теория и практика: материалы 6-й науч.-практ. конф., 19–20 марта 2003 г. СПб.: Изд-во СПбЛТА, 2003. С. 33–34.
5. Кряков М.В., Гулин В.С., Берелин А.В. Современное производство мебели. М.: Лесн. пром-сть, 1986. 264 с.
6. Леонович А.А. Новые древесноплитные материалы. СПб.: Химиздат, 2008. 160 с.
7. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества: справ. / А.А. Абрамзон [и др.]; под ред. А.А. Абрамзона и Е.Д. Щукина. Л.: Химия, 1984. 392 с.
8. Покровская Е.Н. Получение гидрофобных биостойких материалов при поверхностной модификации древесины // Лесн. журн. 2008. № 3. С. 91 – 96. (Изв. высш. учеб. заведений).
9. Рейбман А.И. Защитные лакокрасочные покрытия. Изд. 5-е, перераб. и доп. Л.: Химия, 1982. 320 с.
10. Семенов В.В. Гидрофобизация древесностружечных и древесноволокнистых плит кремнийорганическими мономерами и жидкостями // Химия растительного сырья. 2009. № 4. С. 177–181.

11. *Шварцман Г.М., Щедро Д.А.* Производство древесностружечных плит. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Лесн. пром-сть, 1987. 320 с.

12. *Эльберт А.А.* Химическая технология древесностружечных плит. М.: Лесн. пром-сть, 1984. 224 с.

Поступила 11.01.11

V.V. Vasilyev¹, V.V. Bystrova¹, I.V. Rozenkova²

¹St. Petersburg State Forestry Engineering University

²Russian State Hydrometeorological University

Study of Organosilicon Hydrophobisators Properties for Wood Board

Physicochemical properties of polyorganosiloxane-based hydrophobisators and their effect on the curing process of urea-formaldehyde resin and strength of adhesion bonds of wood has been studied. Availability of the water-immiscible compounds for wood chipboard production was shown.

Key words: hydrophobisator, polyorganosiloxanes, wood chipboard, urea-formaldehyde binding agent, viscosity, wettability, adhesive bonding.