

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ НАНОПОРОШКА ШУНГИТА В КЛЕЕВОЙ РАСТВОР ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТРЁХСЛОЙНЫХ ДРЕВЕСНО-СТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ НА ИХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Питухин А. В., Панов Н. Г., Колесников Г. Н., Васильев С. Б.

Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия (185910, Россия, Республика Карелия, г. Петрозаводск, пр. Ленина, 33), e-mail: servas@psu.karelia.ru

Приведены результаты исследования физико-механических свойств трёхслойных древесно-стружечных плит толщиной 15,6 мм, изготовленных с использованием карбамидоформальдегидной смолы, в которую был добавлен нанопорошок шунгита в количестве 10 % от массы абсолютно сухой смолы. Приводится описание материалов, использовавшихся при исследовании, а также методика проведения исследований в лабораторных условиях. Установлено, что упомянутая добавка повышает предел прочности при изгибе трёхслойных плит на 20,1 %. Предел прочности при растяжении трёхслойных плит перпендикулярно пласти увеличивается на 7,5 %. Разбухание в воде по толщине уменьшилось на 14,2 %. Водопоглощение образцов, изготовленных с использованием добавки нанопорошка шунгита, на 10,6 % меньше. Полученные результаты сравниваются с полученными ранее в ходе исследования трёхслойных плит, изготовленных с использованием смолы карбамидоформальдегидной и такого же количества нанопорошка шунгита. По результатам исследования сделан вывод о различной степени влияния добавки нанопорошка шунгита на физико-механические показатели древесно-стружечных плит в зависимости от марки смолы, используемой для изготовления клеевого раствора.

Ключевые слова: плиты древесно-стружечные трёхслойные, нанопорошок шунгита, прочность при изгибе, прочность при растяжении перпендикулярно пласти плиты, разбухание в воде по толщине, водопоглощение.

THE INFLUENCE OF SHUNGITE NANOPOWDER ADMIXTURE TO THE GLUE FOR MANUFACTURING OF THREE-PLAY WOOD CHIPBOARD ON ITS PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES

Pitukhin A. V., Panov N. G., Kolesnikov G. N., Vasilyev S. B.

Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, (185910, Lenin av., 33, Petrozavodsk, Russia), e-mail: servas@psu.karelia.ru

The article contains a brief report on the investigation of 15.6 mm thickness three-play wood chipboard which was made using urea phenolic formaldehyde resin based glue modified by 10 % shungite nanopowder admixture. The shungite nanopowder chemical content and particles sizes as well as wooden particles species content and size distribution are given. Methods of the investigation and three-play wood chipboard manufacturing technology which was used for samples preparation are described. It was found that 10 % shungite nanopowder addition increased the ultimate strength of three-play wood chipboard in bending by 20.1 %. The ultimate tensile strength perpendicular to the board face was increased by 7.5 %. Swelling in thickness was lowered by 14.2 %. Water absorption capacity was lowered by 10.6 %. The findings of the investigation allow to make two conclusions: boards manufactured with the shungite nanopowder admixture have better physical and mechanical properties; the extent to which the shungite nanopowder admixture improves chipboard physical and mechanical properties depends on the specification of resin.

Key words: three-play wood chipboard, shungite nanopowder, ultimate strength in bending, ultimate tensile strength perpendicular to the board face, swelling, water absorption capacity.

Введение

В настоящее время одним из актуальных направлений развития лесопромышленного комплекса России является совершенствование технологий глубокой переработки древесины. К данному направлению относятся задачи повышения технико-экономической эффективности производства древесно-стружечных плит (далее по тексту ДСтП). Такие плиты представляют собой композиционный материал, изготовленный путем горячего прессования

смеси частиц измельчённой древесины, связующего и, при соответствующем обосновании, специальных добавок [1].

В современных условиях возрастающее значение приобретают задачи повышения физико-механических свойств и экологических характеристик ДСтП, что предполагает совершенствование технологии их изготовления, в том числе с использованием низкокачественной древесины. В этой связи к числу актуальных относится задача обоснования применения добавок к связующему для ДСтП. В данной работе представлены методика и результаты экспериментального исследования о влиянии добавок нанопорошка шунгита в связующее для трёхслойных ДСтП на основе карбаминоформальдегидной смолы.

С учетом ранее выполненных исследований и литературных данных была сформулирована гипотеза о влиянии нанопорошка шунгита (далее по тексту НПШ) на физико-механические свойства древесно-стружечных плит. В соответствии с этой гипотезой в процессе отверждения меламиноформальдегидной, фенолформальдегидной или карбаминоформальдегидной смолы, модифицированной добавкой НПШ, образуется трехмерная структура, которая повышает физико-механические свойства материала плиты [1], [4], [5], [6].

Первая проверка гипотезы была проведена в ходе полупромышленных экспериментов по изготовлению однослойных ДСтП с использованием НПШ. Результаты испытаний этих плит [3] показали, что добавка НПШ в клеевой раствор заметно уменьшает время желатинизации карбаминоформальдегидной смолы КФ-НФП. Прочность при статическом изгибе и при растяжении перпендикулярно пласти увеличиваются. Повышается водостойкость и уменьшается разбухание ДСтП по толщине. Уменьшается эмиссия формальдегида.

Были проведены также аналогичные исследования с использованием карбаминоформальдегидной смолы КФС-15, в ходе которых изготавливались и испытывались трёхслойные ДСтП. Полученные результаты также показали, что добавление НПШ в клеевой раствор приводит к улучшению физико-механических свойства плит [2].

Результаты упомянутых выше экспериментальных исследований позволили определить, что оптимум количества НПШ в клеевом растворе находится около 10 % от массы абсолютно сухой смолы. По этой причине было решено выполнить исследование физико-механических свойств трёхслойных ДСтП, изготовленных с использованием смолы КФ-НФП, модифицированной НПШ в количестве 10 % от массы абсолютно сухой смолы.

Цель исследования: проверить гипотезу о положительном влиянии на физико-механические свойства трёхслойных ДСтП добавки НПШ в клеевой раствор на основе карбаминоформальдегидной смолы КФ-НФП.

Материалы и методы исследования

Экспериментальные исследования были проведены в два этапа. На первом этапе в лабораторных условиях из стружки, полученной на предприятии по производству ДСтП, с использованием лабораторного смесителя и горячего пресса изготавливались трёхслойные плиты. Первая группа плит была изготовлена с использованием клеевого раствора, приготовленного из водного раствора смолы и водного раствора отвердителя. Вторая группа плит была изготовлена с использованием клеевого раствора, состоящего из водного раствора смолы, водного раствора отвердителя и добавки НПШ.

Второй этап исследований включал в себя проведение испытаний с целью определения следующих характеристик полученных плит: предел прочности при изгибе, предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты, водопоглощение, разбухание по толщине. Полученные на втором этапе результаты использовались для анализа тех изменений физико-механических свойств трехслойных древесно-стружечных плит, которые обусловлены влиянием добавки НПШ в клеевой раствор на основе карбамидоформальдегидной смолы.

Для изготовления опытных образцов плит использовалась стружка, приготовленная на стружечном станке из древесины хвойных пород (ель, сосна) и осины. Породный состав: массовая доля осиновой стружки – 30 %, хвойной – 70 %. Пористость стружечной смеси 80 %, плотность 309 кг/м³. Фракционный состав стружечной смеси приведен в таблице 1.

Нанопорошок шунгита для исследований был предоставлен лабораторией физико-химических исследований нанокремниевых материалов Института геологии КарНЦ РАН. Состав добавки по данным упомянутой лаборатории в массовых долях: С от 28,00 до 31,00 %, SiO₂ от 56,00 до 60,00 %, Al₂O₃ от 4,30 до 5,50 %, Fe₂O₃ от 2,00 до 6,00 %, K₂O от 1,30 до 1,50 %, MgO от 0,90 до 1,40 %, TiO₂ не более 0,45 %, Na₂O не более 0,40 %, CaO около 0,10 %. НПШ представлял собой порошок, состоящий из частиц размером 50...100 нм и удельной поверхностью 120 м²/г [4].

Таблица 1

Фракционный состав стружечной смеси для опытных трёхслойных ДСтП

Диаметр отверстий сита, мм	Массовая доля фракции стружки, %	
	Наружный слой	Средний слой
5,00	0,0	24,9
3,15	0,0	17,3
2,00	0,2	29,8
1,00	12,5	21,9

0,50	44,4	4,1
0,20	32,6	1,2
поддон	10,2	0,8

Расчетная плотность наружного слоя плит 850 кг/м^3 , доля наружных слоев (по массе) 40 %, содержание абсолютно сухой смолы в наружных слоях 14 %. Расчетная плотность внутреннего слоя плит 700 кг/м^3 , доля внутреннего слоя (по массе) 60 %, содержание абсолютно сухой смолы во внутреннем слое – 10 % от массы абсолютно сухой древесины. Клеевой раствор для наружного и внутреннего слоёв содержал: 66-процентный водный раствор смолы КФ-НФП и 20-процентный водный раствор NH_4Cl в количестве 1 % от массы раствора смолы. НПШ в количестве 10 % от массы абсолютно сухой смолы КФ-НФП вводили в водный раствор смол, после чего добавляли раствор отвердителя. Для приготовления наружного и внутреннего слоёв плит использовался клеевой раствор одного и того же состава.

Осмоление стружки наружных и внутренних слоев проводили в лабораторном смесителе. Пакеты для изготовления плит формировали вручную. Перед прессованием в горячем прессе проводилась холодная подпрессовка пакетов. Горячее прессование проводили при температуре 190°C , давлении 2,5 МПа, удельном времени 0,35 мин/мм. Выдержка пакета в прессе после смыкания плит составляла 2 мин. После извлечения готовой плиты из пресса она подвергалась кондиционированию. В ходе первого этапа исследований были изготовлены трехслойные древесно-стружечные плиты толщиной 15,6 мм, размером 280×280 мм.

Из полученных таким образом плит изготавливались образцы для экспериментального исследования их физико-механических свойств. Образцы для определения одного и того же показателя выпиливались из разных частей плит. Пласти и кромки образцов были взаимно перпендикулярны, кромки – попарно параллельны. Различие образцов как по длине, так и по ширине не превышало 0,5 мм. Различие по толщине не превышало 0,2 мм. Образцы на наружных поверхностях не имели неровностей. Отсутствовали сколы у кромок и выкрашивания углов. Образцы перед испытанием кондиционировались в течение 24 часов при температуре $20 \pm 2^\circ \text{C}$ и относительной влажности воздуха $65 \pm 5\%$. Для измерения образцов использовались: штангенциркуль, с погрешностью измерения 0,1 мм, и линейка, с погрешностью измерения 1 мм.

Предел прочности при изгибе определялся с использованием образцов размером 240×50 мм. Образец устанавливали на опоры в виде стальных цилиндров радиусом 15 мм, расстояние между осями которых составляло 200 мм. Через такой же цилиндр в середине пролёта передавалась вертикальная нагрузка. Продольная ось образца была перпендикулярна осям опорных цилиндров и оси нагружающего цилиндра. Нагрузка на образец увеличивалась

с постоянной скоростью до разрушения. Время от начала испытаний до разрушения составляло 60 ± 20 с. Максимальная нагрузка определялась по стрелочному индикатору с точностью 1 %. Значение предела прочности при изгибе вычислялось по формуле $\sigma_{изг} = \frac{3Fl}{2bh^2}$, где F – сила, действующая на образец в момент разрушения, Н; l – расстояние между опорами испытательного устройства, мм; b – ширина образца, мм; h – толщина образца, мм. Результат округлялся до первого десятичного знака.

Предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты определялся с использованием образцов размером 50×50 мм. К пластям образца с помощью клея-расплава приклеивались специальные колодки. Полученный испытательный блок устанавливался в захваты испытательной машины, после чего расстояние между ними увеличивали с постоянной скоростью 10 ± 1 мм/мин до разрушения образца. Максимальная нагрузка фиксировалась по стрелочному индикатору с точностью 1 %. Значение предела прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты (σ_{\perp}) высчитывалось по формуле $\sigma_{\perp} = \frac{F}{lb}$, где F – сила нагружения, действующая на образец в момент разрушения, Н; l – длина образца, мм; b – ширина образца, мм. Результат округлялся с точностью до второго десятичного знака.

Разбухание в воде по толщине и водопоглощение определялись на образцах, имеющих форму прямоугольного параллелепипеда толщиной 15,6 мм и размером 100×100 мм. Толщина каждого образца измерялась в четырёх точках, каждая из которых была удалена от ближайших двух кромок на 25 мм. За толщину образца принимали среднее арифметическое значение результатов четырёх измерений. Образцы взвешивались с погрешностью 0,1 %. Далее образцы погружались в сосуд с водой, имеющей температуру $20 \pm 1^{\circ}$ С. Специальное приспособление позволяло удерживать образцы в вертикальном положении ниже уровня поверхности воды на 20 ± 2 мм. При этом они не соприкасались друг с другом. Время выдержки образцов в воде составляло $24 \pm 0,25$ часа. После выдержки образцы извлекались из воды, их поверхность осушалась от капель и воды. Не позднее чем через 10 минут после извлечения из воды образцы взвешивались с погрешностью 0,1 % и измерялись по толщине штангенциркулем. Толщина измерялась с той же точностью и в тех же четырёх точках, что и до погружения в воду. За толщину образца, как и вначале опыта, принимали среднее арифметическое значение результатов четырёх измерений. Водопоглощение образца (Δ_w) в процентах вычисляли по формуле $\Delta_w = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100$ %, где m_1 – масса образца до погружения в воду, г; m_2 – масса образца после извлечения из воды, г. Разбухание в воде по толщине образца (t_w)

в процентах вычисляли по формуле $t_w = \frac{t_2 - t_1}{t_1} \cdot 100\%$, где t_1 – толщина образца до погружения в воду, мм; t_2 – толщина образца после извлечения из воды, мм. За результат испытания плиты принималось среднее арифметическое значение испытаний всех образцов.

Результаты исследования и их обсуждение

По результатам исследования установлено, что предел прочности при изгибе трёхслойных ДСтП, изготовленных с использованием клеевого раствора на базе смолы КФ-НФП с добавкой НПШ в количестве 10 % от массы абсолютно сухой смолы, на 20,1 % превышает значение упомянутого показателя контрольного образца (см. таб. 3). Данный результат хорошо согласуется с приведённым ранее (18 %) в работе [2]. Следует отметить, что значения предела прочности при изгибе трёхслойных ДСтП, полученных с использованием смолы КФС-15, были выше, чем в проведённом нами эксперименте (см. [2]). Полученное расхождение можно объяснить изменением характера взаимодействия НПШ с карбаминоформальдегидной смолой в зависимости от её марки.

Предел прочности при растяжении трёхслойных ДСтП перпендикулярно пласти (σ_{\perp}), изготовленных с использованием клеевого раствора, модифицированного НПШ, на 7,5 % превышает значение упомянутого показателя контрольного образца таблица 2. В то же время этот показатель на 4,5 % ниже, чем у трёхслойных плит, полученных с использованием смолы КФС-15 [2].

Таблица 2

Результаты испытаний: предел прочности при изгибе и растяжении

Содержание НПШ, %	Значение параметра, МПа	
	$\sigma_{изг}$	σ_{\perp}
0	14,4	0,40
10	18,1	0,43

Разбухание в воде по толщине (t_w) образцов, изготовленных с использованием клеевого раствора на базе смолы КФ-НФП, модифицированного НПШ, на 14,2 % меньше, чем у образцов, изготовленных без добавления НПШ, таблица 3. Исследования, проведённые с использованием смолы КФС-15, значимых различий не выявили [2].

Водопоглощение образцов (Δ_w), изготовленных с использованием клеевого раствора на базе смолы КФ-НФП добавкой НПШ, на 10,6 % меньше, чем у образцов, изготовленных без добавления НПШ, таблица 3. Образцы, изготовленные с использованием смолы КФС-15, показали значительное различие (20,1) и более высокий абсолютный результат (см. [2]).

Таблица 3

Результаты испытаний на разбухание и водопоглощение

Содержание НПШ, %	Значение параметра, %	
	t_w	A_w
0	27,5	43,3
10	23,6	38,7

Сопоставление результатов испытания трёхслойных ДСтП с однослойными показывает, что однослойные обладают более высокими показателями по всем исследованным параметрам (см. [3]). Видимо, это объясняется различием структур: однослойные плиты можно считать квазигомогенной структурой, в то время как трёхслойные являются чётко выраженной гетерогенной структурой.

Выводы

1. Добавление в клеевой раствор на основе смолы КФ-НФП нанопорошка шунгита повышает прочность трёхслойных ДСтП при статическом изгибе, при растяжении перпендикулярно пласти, уменьшает разбухание плит по толщине, снижает водопоглощение.
2. Влияние добавки НПШ на физико-механические показатели древесно-стружечных плит зависит от марки смолы, используемой для изготовления клеевого раствора.

Список литературы

1. Леонович А. А. Физико-механические основы образования древесных плит. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2003. – 192 с.
2. Панов Н. Г. Повышение водостойкости трёхслойных древесно-стружечных плит на основе карбамидоформальдегидной смолы при введении наноразмерного шунгитового наполнителя в связующее / Н. Г. Панов, С. С. Рожков, А. В. Питухин // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2011. – № 8. – С. 88 – 91.
3. Панов Н. Г. Древесно-стружечные плиты на основе карбамидоформальдегидной смолы, модифицированной наноразмерным шунгитом / Н. Г. Панов, А. В. Питухин, С. С. Рожков, В. Е. Цветков, В. Г. Санаев, О. В. Фирюлина // Вестник московского государственного университета леса «Лесной вестник». – 2012. – № 2. – С. 135 – 138.
4. Рожкова Н. Н. Нанюглерод шунгитов. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2011. – 100 с.

5. B. Voigt, McQueen D. H., Peliškova M., Rozhkova N. Electrical and Mechanical Properties of Melamine–Formaldehyde–Based Laminates With Shungite Filler // *Polymer. Composite*, 2005, 26(4). – P. 552 – 562.

6. Чубинский А. Н., Брутян К. Г. Формирование древесно-стружечных плит пониженной токсичности // *Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии*. – 2009. – Вып. 186. – СПб.: СПбГЛТА, 2009. – С. 156 – 162.

Рецензенты:

Сюнёв В. С., д.т.н., профессор, Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск.

Шегельман И. Р., д.т.н., профессор, Карельский научно-исследовательский институт лесной промышленности, г. Петрозаводск.