

УДК 674.02

**ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ОЗОНОМ ШПОНА НА АДГЕЗИОННЫЕ
СВОЙСТВА КЛЕЕННЫХ ДРЕВЕСНЫХ КОМПОЗИТОВ*****Маннапов Артур Робертович**магистрант кафедры Архитектуры и дизайна изделий из древесины, КНИТУ,
arturmannapov@mail.ru**Желиховский Данил Васильевич**магистрант кафедры Архитектуры и дизайна изделий из древесины, КНИТУ,
killerbi3@yandex.ru**Аннотация**

В данной статье дан анализ современного состояния техники и технологии создания фанеры с предварительной обработкой шпона. Приведены современные представления о теоретических основах процесса модификации фанеры.

Целью исследования является исследование влияния обработки озоном березового шпона на адгезионные свойства клееных древесных композитов.

Для достижения указанной цели поставлены следующие задачи:

1. Анализ литературных данных и технологий совершенствования процессов изготовления фанеры, направленных на улучшение эксплуатационных, экологических характеристик и повышения влагостойкости.

2. Исследование современных технологий в области озонирования древесины.

3. Экспериментальная оценка воздействия озона на физические свойства и структуру шпона.

В работе были использованы такие методы исследования как анализ и синтез информации, обобщение и сравнение. А также способы научного исследования, такие как эксперимент и абстрагирование.

Исследования обработки озоном образцов шпона показали более высокие показатели смачиваемости по сравнению со шпоном натуральной древесины.

Ключевые слова: древесина, шпон, фанера, обработка, озонирование, сушка, адгезия.

**THE EFFECT OF OZONE TREATMENT OF VENEER ON THE ADHESIVE
PROPERTIES OF GLUED WOOD COMPOSITES*****Artur R. Mannapov**Master's student of the Department of Architecture and Design of Wood Products, KNIU,
arturmannapov@mail.ru

*Научный руководитель: Мухаметзянов Шамиль Рамилевич

к.т.н., доцент

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», город Казань

Scientific supervisor: Shamil R. Mukhametzyanov

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Kazan National Research Technological University, Kazan

Danil V. Zhelikhovsky

Master's student of the Department of Architecture and Design of Wood Products, KNITU,
killerbi3@yandex.ru

ABSTRACT

This article analyzes the current state of technology and technology for creating plywood with veneer pretreatment. Modern ideas about the theoretical foundations of the plywood modification process are presented.

The aim of the study is to study the effect of ozone treatment of birch veneer on the adhesive properties of glued wood composites.

To achieve this goal, the following tasks are set:

1. Analysis of literature data and technologies for improving plywood manufacturing processes aimed at improving operational, environmental characteristics and increasing moisture resistance.
2. Research of modern technologies in the field of wood ozonation.
3. Experimental assessment of the effect of ozone on the physical properties and structure of veneer.

Such research methods as analysis and synthesis of information, generalization and comparison were used in the work. As well as methods of scientific research, such as experiment and abstraction.

Studies of ozone treatment of veneer samples have shown higher wettability rates compared to natural wood veneer.

Keywords: wood, veneer, plywood, processing, ozonation, drying, adhesion.

Введение

В настоящее время основные проблемы совершенствования технологии производства фанеры направлены на повышение экологичности процессов, а также на получение готового продукта с низкой токсичностью, повышенной долговечностью и с минимальной формоизменяемостью в условиях влажностных и температурных воздействий.

Деревообрабатывающую промышленность десятилетия характеризует постоянно растущая тенденция к увеличению объема производства фанеры, древесных плит и других клееных материалов.

С ростом объема и расширением номенклатуры повышаются также требования к качеству клееной продукции. Качество клееной продукции зависит во многом от прочности клеевых соединений.

Одним из основных условий образования высокопрочного клеевого соединения является наличие качественной адгезионной связи в системе клей – древесина.

При производстве фанеры применяются связующие на основе формальдегида, который сам по себе является токсичным компонентом.

В развитии химической технологии на сегодняшний день главная тенденция заключается в увеличении производственных процессов и сокращении количества побочных продуктов [14]. Одним из перспективных направлений получения промышленно-важных продуктов служит применение озона. Данное вещество рассматривается как перспективный с экологической точки зрения реагент, так как не образует токсичных продуктов превращения, а реакции озона идут при комнатной

температуре и атмосферном давлении. Стоит отметить, что количество озона, образующегося в атмосферном кислороде достаточно для деструкции различных полимерных изделий [15]. Под влиянием озона в растворах полимеров происходит уменьшение молекулярного веса и насыщение кислородсодержащих функциональных групп: кислот, кетонов, перекисей и т. д. Данный процесс протекает при умеренных температурах, что вызвано большой реакционной способностью озона.

Развитие озонных технологий открывает новые возможности для его использования в области конверсии целлюлозосодержащего растительного сырья. При непосредственной обработке озонем растительного субстрата наблюдается деструкция лигнина. Методами ИК - и УФ-спектроскопии показано, что под действием озона происходит деструкция лигнина, одновременно образуются растворимые в воде продукты окисления лигнина – ароматические карбонил- и карбоксилсодержащие соединения [16].

В этом ключе, особый научный и практический интерес представляют технологии производства клееных древесных композитов со сниженным количеством связующего. При использовании шпона, предварительно прошедшего обработку озонем, ожидается повышение адгезионных свойств при склеивании со снижением количества связующего в виде смол.

Изменение свойств фанеры путем модификации было исследовано во многих научных работах [1-4].

Совершенствование технологии комбинированной строительной фанеры на основе физико-механической модификации лущеного шпона было исследовано в работе Агеевой Т. С. [1]. Нетрадиционный способ сушки описан в работе В. Н. Хмелева [2], где исследовался процесс сушки шпона под воздействием высокоинтенсивных ультразвуковых колебаний. Описаны преимущества ультразвуковой сушки шпона и возможности ее практической реализации. Предложена сушильная установка, пригодная для практической реализации ультразвуковой сушки шпона. Следует отметить, что эксперименты проводились на березовом шпоне толщиной 1,5–2 мм. Для того, чтобы говорить о применимости данного способа для сушки шпона повышенной толщины, необходимо проведение дополнительных экспериментов с более обширным диапазоном толщин шпона.

Анализ изменения свойств и характеристик фанеры, созданной на основе термически модифицированного шпона и клея на основе смолы КФМТ-15 при горячем отверждении, представлен в работе Зиатдинова Р. Р. [3]. На основе проведенных экспериментальных исследований было выявлено, что термообработка древесного материала способствует снижению гигроскопичности шпона. Давление набухания шпона уменьшалось соответственно увеличению степени обработки материала. Авторами установлено значительное снижение плотности листов шпона в процессе термообработки, что теоретически может приводить к увеличению проницаемости шпона жидкостями, и, как следствие, к просачиванию клея на поверхность фанеры при её прессовании. Однако проведенные исследования на проницаемость обработанных листов шпона жидкостями показали, что при невысоких степенях термообработки наблюдается снижение проницаемости, что объясняется совместным действием процессов сужения пор в результате термической усушки и их закупоривания продуктами разложения древесины. При более глубокой термообработке наблюдается увеличение водопроницаемости, что автором объясняется некоторой «прокалкой» пор шпона от продуктов разложения. Экспериментально подтверждено повышение влаго- и водостойкости фанеры на основе термообработанного шпона. С повышением степени термомодифицирования обеспечивалось снижение водопоглощающей способности. Некоторое повышение предела прочности при статическом изгибе наблюдалось при увеличении степени термомодифицирования шпона до 0,4, а фанера со степенью термомодифицирования

шпона 0,6 была сопоставима по пределу прочности с обычной фанерой. Дальнейшее повышение степени термообработки приводило к значительному снижению прочностных характеристик фанеры.

Исследования по смачиваемости и поверхностному натяжению или свободной поверхностной энергии массивной древесины, лущеного и строганого шпона были проведены Мурзиным В.С. и Чубинским А.М. [4, 5, 6].

В работах Мозгового Н.В. и Попова В. М. [7, 8] исследовалось повышение прочности клееной древесины воздействием электрического поля. Для исследования использовались образцы из дуба, березы, клеи марок КФ-Ж, КФ-МТ-15. Клей обрабатывался в течение 15 минут в электрическом поле, при напряженности $E = 0 \dots 2000$ В/см. Затем добавляли отвердитель и полученный клей наносили на образцы. Результаты их исследований показали, что, воздействуя электрическим полем на полимерный компонент клея, можно получить более прочную клееную древесину, по сравнению с необработанной. Прочность клеевого соединения на основе ПВА повысилась более, чем на 20%, КФ-Ж и Supraterm 436 почти в 2 раза.

Повышение прочности фанеры исследовали в работе Park, Byung-Dae [9]. Подбором мольного соотношения формальдегида к мочеvine, достигли высоких значений адгезии.

Одной из работ, наиболее широко освещающих вопросы сушки шпона, является работа P. Koch [10]. В статье сравниваются различные способы сушки шпона из древесины южной сосны толщиной около 11 мм. По результатам исследования автор дает рекомендации по выбору технологии сушки такого материала. Такой материал он предлагает сушить в пресс-сушилках, в конвективных камерах периодического действия, а также в газовых сушилках как наиболее выгодных с экономической точки зрения, но при этом качество сушки во внимание не принималось.

Примечателен разработанный в Финляндии способ кондуктивной сушки шпона, который был представлен на Международной конференции по деревообработке в Окленде (Новая Зеландия) [11]. Экспериментальная установка состоит из горячей верхней плиты, охлаждаемой нижней плиты, вакуумного насоса, подключенного к сушильному пространству, а также механического пресса. Авторы утверждают, что при использовании предложенной установки удалось снизить продолжительность сушки примерно на 50 % практически без ухудшения качества высушенного шпона. К сожалению производительность и экономическая эффективность предложенного способа авторами не оценивались. Кроме того, поскольку сушка производится при температуре около 200°C, такой способ неприемлем для работы с ценными породами древесины, которые, как известно, весьма чувствительны к высоким температурам.

В работах A.E. Supplee и M.R. Jeppson [12,13] рассмотрены вопросы применения промышленных микроволновых сушильных установок для сушки тонких древесных материалов. В частности, проанализирована такая известная проблема микроволновой сушки, как неоднородное распределение влаги в высушенном материале, доходящее иногда до образования влажных участков в сухом материале. Приводятся рекомендации по использованию в установках непрерывного действия чередующихся секций СВЧ- и конвективной сушки для достижения большей равномерности сушки шпона.

Проведенные литературные исследования показали, что определенное влияние на инактивацию поверхности древесных частиц и шпона оказывают технологические процессы и режимы их переработки в полуфабрикаты и изделия. В связи с этим клееные материалы и композиты из древесных частиц и синтетических смол имеют различную смачиваемость поверхности, что необходимо учитывать при их дальнейшей переработке в изделие.

Таким образом, технология подготовки древесных образцов путем озонирования должна влиять на величину свободной поверхностной энергии, а, следовательно, на смачиваемость и адгезионные свойства поверхности.

В деревообрабатывающей промышленности широко применяются такие материалы как древесностружечные и древесноволокнистые плиты, декоративные бумажные пластики и другие. Причем эти материалы в процессе превращения в полуфабрикаты и изделия облагораживаются путем склеивания, облицовываются и отделываются различными лакокрасочными материалами. В связи с этим появляется необходимость в расширении знаний о физико-химических свойствах их поверхности, которые позволяют более полно обосновать как оптимальную технологию подготовки поверхности, так и оптимальные характеристики клеевых и отделочных материалов.

В связи с этим возникает необходимость в исследовании влияния обработки озоном шпона на смачиваемость.

Методы и материалы

В программу настоящей работы включено исследование смачиваемости березового шпона, прошедшего предварительную озоновую обработку.

В экспериментальных исследованиях использовался высушенный березовый шпон толщиной 1,5 мм, влажностью 8...10 %. Эксперименты по озонированию древесных образцов проводились в озоновой камере GOTECH (рис.1), позволяющей оценить озоное старение полимерных материалов в статических и динамических условиях в присутствии заданной концентрации озона.

Временной интервал обработки озоном для каждого последующего образца увеличивался на 15 минут.



Рисунок 1 - Озоновая камера GOTECH (© Лабораторное оборудование UED Group)

Обработанные таким образом образцы далее подвергались исследованию смачиваемости.

Метод определения контактного угла смачиваемости заключался в следующем. На поверхность образца, закрепленного на столике горизонтального микроскопа, иголкой

медицинского шприца наносилась капля жидкости объемом 0,05 см³. В качестве жидкости использовалась вода комнатной температуры 21 °С.

После нанесения жидкости измерялся угол смачивания измеряли через каждые 30 сек. Средние арифметические значения углов смачивания вычисляли по результатам 10 измерений, что обеспечивало статистическую достоверность результатов. Экспериментальные исследования проводились при температуре 20±2 °С (рис.2).

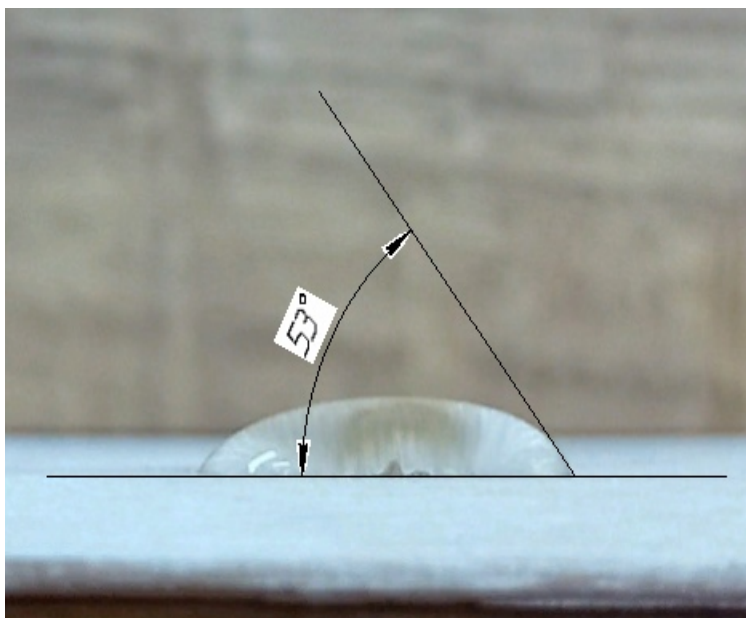


Рисунок 2 – Определение угла смачивания для исследуемых образцов березового шпона (©Артур Маннапов)

Результаты и обсуждение

В результате проведенных исследований была построена зависимость угла смачивания березового шпона от времени обработки, представленный на рисунке 3.

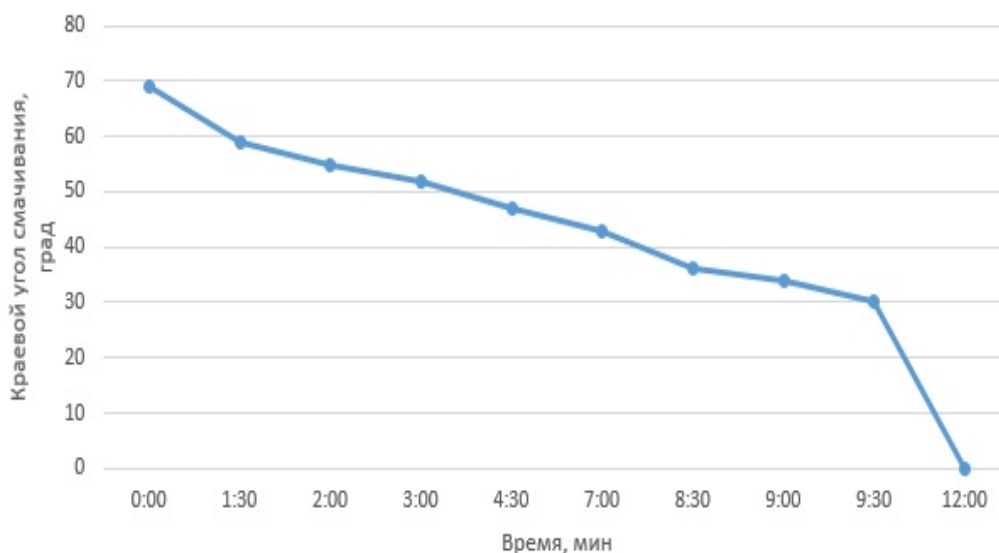


Рисунок 3 – Смачиваемость березового шпона в зависимости от времени обработки

Анализируя полученный график можно сделать вывод, что наилучшую смачиваемость имеет образец шпона, выдержанный 120 минут в камере озонирования; наихудшую смачиваемость – шпон, не прошедший обработку озоном. Также стоит отметить, что анатомическое строение, плотность древесины, химический состав и другие факторы оказывают влияние на физико-химические характеристики поверхности шпона, изготавливаемого из древесины разных пород, тем самым обуславливают его различную

смачиваемость. В связи с этим необходимо проведение дальнейших исследований по смачиваемости древесины различных пород, предварительно обработанной озоном.

Заключение

Проведение процесса озонирования способствует повышению адгезионных свойств поверхностного слоя шпона, благодаря реакционной способности озона окислять и разрушать лигносодержащие продукты древесины. Данное обстоятельство позволяет в дальнейшем уменьшить расход клея при склеивании древесных клееных композитов, тем самым, понизив эмиссию вредных летучих веществ. Исследования озонирования шпона показали более высокие показатели смачиваемости по сравнению со шпоном натуральной древесины, что позволяет производить слоистые композиционные материалы с повышенными эксплуатационными характеристиками с меньшим расходом клея [17].

Список литературы:

1. Агеева, Татьяна Сергеевна. Совершенствование технологии комбинированной строительной фанеры на основе физико-механической модификации лушеного шпона : диссертация кандидата технических наук : 05.21.05 / Агеева Татьяна Сергеевна; [Место защиты: Ур. гос. лесотехн. ун-т].- Екатеринбург, 2013.- 154 с.: ил. РГБ ОД, 61 13-5/2084
2. Хмелев В.Н., Шалунов А.В., Барсуков Р.В., Цыганок С.Н., Лебедев А.Н. Исследование эффективности ультразвуковой сушки [Электронный ресурс]. -Электронный журнал «Техническая акустика», 2009.
3. Зиатдинов Р.Р. Технология производства влагостойкой фанеры из термомодифицированного шпона: Дис. канд. техн. наук. – Казань, 2013. – 170 с.
4. Мурзин В.С. Исследование смачиваемости древесины разных пород // Лесной журнал, 1976. № 4. С. 18-21.
5. Мурзин В.С. Исследование адгезионных свойств березового шпона // Деревообрабатывающая промышленность, 1976. № 5. С. 9-11.
6. Чубинский А.Н. Формирование клеевых соединений древесины. Ст.- Петербург, 1992. 163 с.
7. Мозговой, Н.В. Прочность клеевых соединений древесины на основе электрообработанных клеев / Н.В. Мозговой // Научный журнал КубГАУ. -2012. - №75 (G1). - С. 426 - 436.
8. Попов, В.М. Получение клееной древесины повышенной прочности на основе клея, модифицированного электрическим полем / В.М. Попов, А.В. Латынин, А.Н. Швырев // Фундаментальные исследования. - 2012. - № 6. - С. 455 - 459.
9. Park, Byung-Dae Dynamic Mechanical Analysis of Urea-Formaldehyde Resin Adhesives with Different Formaldehyde-to-Urea Molar Ratios // Journal of Applied Polymer Science. - 2008. - Vol. 108. - P. 2045 - 2051.
10. Koch, P. Techniques for Drying Thick Southern Pine Veneer. / P. Koch // Forest Products Journal, 1964.
11. Paajanen, O. Results from experiments with a new veneer contact drying technology. / O. Paajanen, M. Kairi // World Conference on Timber Engineering, July 15-19, 2012.
12. Supplee, A.E. High power microwave systems / A.E. Supplee // Journal of Microwave Power. - 1966. - Т. 1. - №. 3. - pp. 89-96.

13. Jeppson, M.R. The evolution of industrial microwave processing in the United States / M.R. Jeppson // Journal of Microwave Power. – 1968. – vol. 3. – №. 1. – pp. 29-38.
14. Аутлов С.А., Мамлеева Н.А., Базарнова Н.Г., Лунин В.В. Озонирование древесины осины различной влажности // Химия растительного сырья. 2007. №. 1. С.25-32
15. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Издательство «Наука», 1974. 324 с.
16. Мамлеева Н.А., Аутлов С.А., Базарнова Н.Г., Лунин В.В. Превращения полисахаридов в древесине при озонировании // Химия растительного сырья. 2015. №4. С. 5-13.
17. Сафиуллина А.Х., Сафин Р.Р., Мухаметзянов Ш.Р. Технология предварительной обработки древесного наполнителя озоном в производстве композиционных материалов // Актуальные проблемы лесного комплекса 2020.

References:

1. Ageeva, Tatiana Sergeevna. Improving the technology of combined construction plywood based on physical and mechanical modification of peeled veneer : dissertation of Candidate of Technical Sciences : 05.21.05 / Ageeva Tatiana Sergeevna; [Place of defense: Ur. gos. lesotechn. un-t].- Yekaterinburg, 2013.- 154 p.: ill. RGB OD, 61 13-5/2084 (In Russ.)
2. Khmelev V.N., Shalunov A.V., Barsukov R.V., Tsyganok S.N., Lebedev A.N. Investigation of the effectiveness of ultrasonic drying [Electronic resource]. -Electronic journal "Technical Acoustics", 2009. (In Russ.)
3. Ziatdinov R.R. Technology of production of moisture-resistant plywood from thermomodified veneer: Dis. Candidate of Technical Sciences. – Kazan, 2013. – 170 p. (In Russ.)
4. Murzin V.S. Investigation of wettability of wood of different breeds // Lesnoy zhurnal, 1976. No. 4. pp. 18-21. (In Russ.)
5. Murzin V.S. Investigation of adhesive properties of birch veneer // Woodworking industry, 1976. No. 5. pp. 9-11. (In Russ.)
6. Chubinsky A.N. Formation of adhesive joints of wood. St. Petersburg, 1992. 163 p.(In Russ.)
7. Mozgovoy, N.V. Strength of adhesive joints of wood based on electrotreated adhesives / N.V. Mozgovoy // Scientific journal of KubGAU. -2012. - No. 75 (G1). - p. 42b - 436. (In Russ.)
8. Popov, V.M. Obtaining high-strength glued wood based on glue modified by electric field / V.M. Popov, A.V. Latynin, A.N. Shvyrev // Fundamental research. - 2012. - No. 6. - pp. 455 - 459. (In Russ.)
9. Park, Byung-Dae Dynamic Mechanical Analysis of Urea-Formaldehyde Resin Adhesives with Different Formaldehyde-to-Urea Molar Ratios // Journal of Applied Polymer Science. - 2008. - Vol. 108. - P. 2045 - 2051.
10. Koch, P. Techniques for Drying Thick Southern Pine Veneer. / P. Koch // Forest Products Journal, 1964.
11. Paajanen, O. Results from experiments with a new veneer contact drying technology. / O. Paajanen, M. Kairi // World Conference on Timber Engineering, July 15-19, 2012.
12. Supplee, A.E. High power microwave systems / A.E. Supplee // Journal of Microwave Power. – 1966. – Vol. 1. – No. 3. – pp. 89-96.

13. Jeppson, M.R. The evolution of industrial microwave processing in the United States / M.R. Jeppson // Journal of Microwave Power. – 1968. – vol. 3. – No. 1. – pp. 29-38.
14. Outlov S.A., Mamleeva N.A., Bazarnova N.G., Lunin V.V. Ozonation of aspen wood of various humidity // Chemistry of plant raw materials. 2007. No. 1. pp.25-32 (In Russ.)
15. Razumovsky S.D., Zaikov G.E. Ozone and its reactions with organic compounds. Moscow: Nauka Publishing House, 1974. 324 p. (In Russ.)
16. Mamleeva N.A., Outlov S.A., Bazarnova N.G., Lunin V.V. Transformations of polysaccharides in wood during ozonation // Chemistry of plant raw materials. 2015. No.4. pp. 5-13. (In Russ.)
17. Safiullina A.H., Safin R.R., Mukhametzyanov S.R. Technology of pretreatment of wood filler with ozone in the production of composite materials // Actual problems of the forest complex 2020. (In Russ.)