

DOI 10.23859/1994-0637-2018-1-82-5
УДК 674.2.624:011.15

© Шестакова Е.А., Ильичева Е.М., Никонова Е.Л.,
Шестаков Н.И., Петрова Г.М., 2018

Шестакова Елена Александровна

Кандидат технических наук, доцент,
Череповецкий государственный университет
(Череповец, Россия)
E-mail: CafedraTSiTB@chsu.ru

Shestakova Elena Aleksandrovna

PhD in Technical Sciences, Associate Professor,
Cherepovets State University
(Cherepovets, Russia)
E-mail: CafedraTSiTB@chsu.ru

Ильичева Екатерина Михайловна

Ассистент,
Череповецкий государственный университет
(Череповец, Россия)
E-mail: Iljichevaem@chsu.ru

Iljicheva Ekaterina Mikhailovna

Teaching Assistant,
Cherepovets State University
(Cherepovets, Russia)
E-mail: Iljichevaem@chsu.ru

Никонова Елена Леонидовна

Кандидат технических наук, доцент,
Череповецкий государственный университет
(Череповец, Россия)
E-mail: NikonovaEL@chsu.ru

Nikonova Elena Leonidovna

PhD in Technical Sciences, Associate Professor,
Cherepovets State University
(Cherepovets, Russia)
E-mail: NikonovaEL@chsu.ru

Шестаков Николай Иванович

Доктор технических наук, профессор,
Череповецкий государственный университет,
Череповецкое высшее военное инженерное
училище радиоэлектроники
(Череповец, Россия)
E-mail: ShestakovNI@chsu.ru

Shestakov Nikolay Ivanovich

Doctor of Technical Sciences, Professor, Che-
repovets state university, Cherepovets Higher
Military Engineering School
of Radio Electronics
(Cherepovets, Russia)
E-mail: ShestakovNI@chsu.ru

Петрова Галина Михайловна

Кандидат технических наук, доцент,
Череповецкий государственный университет
(Череповец, Россия)
E-mail: pte@chsu.ru

Petrova Galina Mikhailovna

PhD in Technical Sciences, Associate Professor,
Cherepovets state university
(Cherepovets, Russia)
E-mail: pte@chsu.ru

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛО-
МАССООБМЕНА В ПРОЦЕССЕ
УДАЛЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА ИЗ
ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**RESEARCH OF HEAT-MASS
TRANSFER WITHIN REMOVING
FORMALDEHYDE FROM FILM
MATERIALS**

Аннотация. В работе исследовалось влияние температуры греющего агента и продолжительности сушки на осмоленность плоских заготовок, на содержание водорастворимой части связующих в плоских заготовках и содержание в них летучих веществ. Задача данных измерений – установить характер связи этих параметров с критериями качества готового шпона. Результаты исследований представлены графически и дан их анализ.

Abstract. The influence of the temperature of the heating agent and the duration of drying on the osmolarity of flat blanks, on the content of water-soluble part of binders in flat billets and the content of volatile substances in them was investigated in the work. The task of these measurements was to establish the nature of the relationship of these parameters with the criteria for the quality of the finished veneer. The results of the studies are presented graphically and their analysis is given.

Было установлено, что на показатели качества готовой продукции помимо исследованных критериев оказывает определенное влияние и степень кислотности карбамидо-формальдегидной смолы.

It was found out that, in addition to the criteria studied, certain effects and the degree of acidity of the urea-formaldehyde resin have an influence on the quality indicators of the finished product.

Ключевые слова: тепломассообмен, температура, сушка, формальдегид, поликонденсация

Keywords: heat-mass exchange, temperature, drying, formaldehyde, polycondensation

Введение

Плоские заготовки на основе пропитанных бумаг в настоящее время стали одним из основных видов облицовок. Более 35 % поверхностей мебельных изделий покрывают пленками на основе пропитанных бумаг. Эти материалы дают большие преимущества. Один квадратный метр пленочных материалов на основе пропитанных бумаг заменяет почти 2 м² строганого шпона. Применение отделанных пленок позволяет исключить процесс отделки изделий. Пленки можно выпускать различного вида [1], с требуемыми свойствами и качеством, что позволит с малыми затратами получать облицовку различного назначения.

Плоские материалы на основе пропитанных бумаг в производстве мебели используют в виде пленок и жестких листовых материалов (декоративного бумажно-слоистого пластика). Плоские заготовки включают две группы пленок: с глубокой степенью отверждения смолы и с неполным ее отверждением [2]. Плоские заготовки с неполным отверждением смолы предназначены для облицовывания без применения клея. Смола при изготовлении пленки не отверждается, а высушивается, поэтому при облицовывании в прессе под воздействием теплоты смола переходит в пластичное состояние и вместо клея соединяет нижнюю поверхность пленки с поверхностью детали. Под действием давления смола выступает на верхнюю поверхность пленки и после отверждения образует тонкослойное защитно-декоративное покрытие.

Плоские заготовки с глубокой степенью отверждения смолы отличаются тем, что при изготовлении, после пропитки, они подвергаются продолжительной сушке при высокой температуре, в результате чего пропиточные смолы почти полностью отверждаются и переходят в необратимое состояние. Для приклеивания плоских заготовок, как и при облицовывании древесным шпоном, необходимо применять клей.

Для изготовления облицовочных материалов на основе пропитанных бумаг используют несколько их видов: фоновые или с каким-либо рисунком. Из фоновых и текстурных бумаг плоские заготовки изготавливают путем их пропитки пропиточными составами [3] и последующей сушки.

Смолы, входящие в пропиточные составы, покрывают волокно внутри бумажного полотна и поверхностные волокна. От свойств пропиточных составов зависят свойства пленок. В отличие от фенолоформальдегидных олигомеров, способных отвердевать при нагревании без катализаторов, карбамидные отвердевают только с помощью катализаторов при комнатной температуре или при нагревании. В качестве катализаторов отверждения используют органические (щавелевую, молочную и др.) и неорганические (серную, фосфорную и др.) кислоты, а также различные вещества кислотного характера или выделяющие кислоту в пропиточном составе. Температура реакционной среды значительно влияет на поликонденсацию карбамида с формальдегидом. Например, при температуре конденсации до 60 °С образуются преимущественно растворимые в воде продукты низкой степени конденсации, содер-

жащие большое количество свободного формальдегида. С повышением температуры конденсации до 80...90 °С снижается содержание свободного формальдегида в реакционной смеси и образуемые продукты имеют высокую скорость отверждения. Начальные продукты конденсации карбамида с формальдегидом с 45–50 % концентрацией могут быть использованы в качестве пропиточных растворов.

Карбамидные полимеры в отвержденном состоянии не имеют запаха, бесцветны, стойки к действию окружающей среды, обладают хорошей биологической стойкостью. К недостаткам таких полимеров следует отнести малую водостойкость, невысокую термостойкость и токсичность. Формальдегид вредно воздействует на организм человека, поэтому содержание его в воздухе не должно превышать 0,5 мг/м³. В связи с этим создается противоречие: с одной стороны, необходимость увеличивать количество свободного формальдегида в пропиточном составе, с другой – целесообразность снижения его в смоле. Это противоречие разрешается различными способами: синтезом карбамидных олигомеров, многоступенчатой конденсацией исходных продуктов без существенного ухудшения физико-механических характеристик пропиточных смол, разработкой новых технологий по производству плоских материалов, изменением конструкций сушильных установок.

Основная часть

Для производства листовых пленочных материалов используют текстурные бумаги массой 120–130 г/м². Пропитывают бумагу в растворе связующего, растворителем которого является вода. Важное значение в технологическом процессе имеет вязкость связующего, которая составляет 12–20 с по ВЗ-4. Жизнеспособность связующего с отвердителем должна быть не ниже 5–7 ч.

Растворитель удаляют сушкой, которая происходит в три стадии. На первой стадии нагревается материал и интенсивно испаряется влага. На второй стадии протекает химическая реакция поликонденсации в условиях снижения интенсивности испарения влаги. На третьей стадии процесса смола отвердевает. После сушки в бумаге должны оставаться небольшие количества воды, химически и физически связанной во избежание образования пузырей, повышенной усадки и растрескивания.

Степень пропитки зависит от вязкости раствора, вида бумаги, ее свойств, продолжительности пропитки, зависящей от скорости. На интенсивность пропитки влияет присутствие в бумаге воздуха, вытесняемого раствором связующего. Пропитка должна быть однородной по площади листа. Процесс пропитки нормируется параметрами режима: температурой по зонам сушильной части машины, скоростью движения бумажного полотна, давлением пара, уровнем раствора связующего в ванне и т.д.

При пропитке пленок пропиточный состав наносят в различном количестве для обеспечения определенного осмоления плоских заготовок. Осмоленность – один из критериев качества плоских заготовок – определяется как отношение массы смолы в пленке к массе непропитанной бумаги. Готовая пленка должна иметь осмоленность S , равную 50–60 %.

Проверяют осмоленность (содержание связующего) по вырезанным из бумаги образцам (100×100 мм), сравнивая массу пропитанных и высушенных образцов с массой непропитанных образцов таких же размеров. Содержание связующего определяют по формуле:

$$C = \frac{A_1 - A_0}{A_0} 100 \%,$$

где A_1, A_0 – масса соответственно пропитанной и непропитанной бумаги, г.

Растворимую часть связующих определяют на образцах готовой пленки, взвешивая их до помещения в дистиллированную воду и после пребывания их там в течение 30 мин. и высушивания до постоянной массы. Содержание растворимой части связующего X , определяется по формуле:

$$X = \frac{A_1 - A_3}{A_1 - A_0} 100 \%,$$

где A_3 – масса образца синтетического шпона после выдерживания в воде и сушки, г.

Содержание водорастворимых веществ – это показатель степени предварительного отверждения, не должен превышать 12 %.

Третий контролируемый показатель плоских заготовок – это содержание в них летучих веществ, определяемое на образцах, которые взвешиваются до сушки, а затем после 5-минутной сушки в термостате при 160 °С. Летучесть L , %, рассчитывается по формуле:

$$L = \frac{A_1 - A_2}{A_1} 100 \%,$$

где A_2 – масса образца после его нагрева в термостате при 160 °С, г.

Содержание летучих в рабочей области должно быть 4 % и ниже.

В натуральных условиях не представляется возможным установить характер связи указанных параметров с критериями качества готовой продукции, поэтому исследования выполнялись на математической модели [4], [5]. В данной статье приведены результаты экспериментального исследования в лабораторных условиях.

Поскольку продолжительность процесса сушки и температура греющего агента являлись переменными параметрами, полученные образцы характеризовались различными значениями критериев качества: C, X, L . В зачет брали лишь те образцы, которые соответствовали приведенным выше численным показателям.

Исследование теплового режима сушки синтетического шпона проводили на образцах размерами 100 × 100 мм, которые высушивали в лабораторном сушильном шкафу. Температуру греющей среды изменяли от 100 до 160 °С, продолжительность сушки – от 100 до 180 с. Задача данных измерений – установить характер связи этих параметров с критериями качества готового шпона. Результаты исследований представлены графически. На рис. 1, 2, 3 показано влияние температуры греющей среды и продолжительности сушки на качество синтетического шпона.

Из рассмотрения графика на рис. 1 следует, что осмоленность интенсивно уменьшается в первые 120–140 с процесса сушки, а затем этот показатель изменяется незначительно. Существенное влияние на величину осмоленности оказывает температура греющего агента. С возрастанием температуры интенсивность процесса сушки существенно возрастает. Однако через 160–180 с после начала процесса сушки исследуемые образцы, полученные при различных температурах греющей среды, оказались близки по показателю осмоленности. Из этого можно сделать вывод, что

основными факторами, влияющими на содержание связующего, являются свойства пропиточного состава (вязкость, составляющие и способ пропитки).

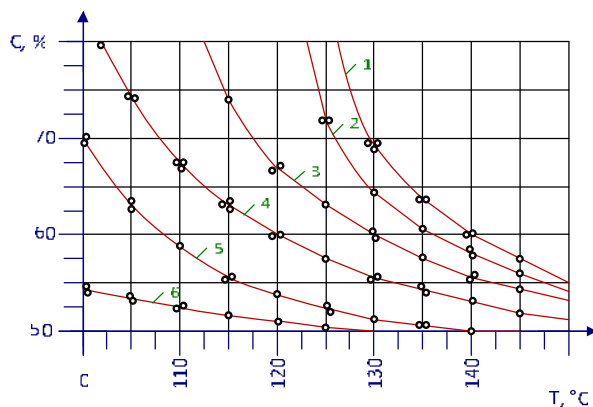


Рис. 1. Влияние температуры греющего агента и продолжительности сушки на осмоленность плоских заготовок:

1 – 130 с; 2 – 140 с; 3 – 150 с; 4 – 160 с; 5 – 170 с; 6 – 180 с

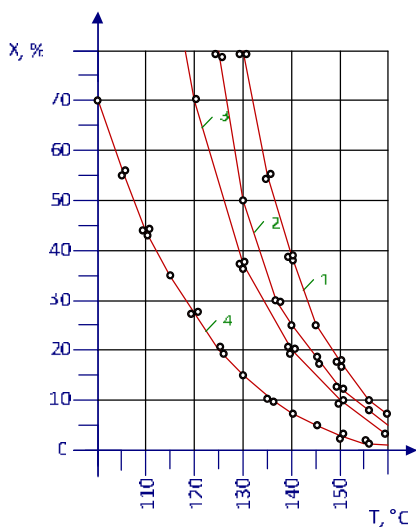


Рис. 2. Влияние температуры греющего агента и продолжительности сушки на содержание водорастворимых в плоских заготовках:

1 – 140 с; 2 – 160 с; 3 – 170 с; 4 – 180 с

Из графиков на рис. 2 и 3 следует, что содержание летучих и водорастворимых веществ аналогично зависит от температуры греющего агента и продолжительности процесса сушки. Однако процесс их удаления из плоских заготовок более длительный и в большей степени зависит от указанных параметров. Удаление летучих практически завершается через 150 с, а водорастворимых – через 170 с после начала про-

процесса сушки. С увеличением температуры в камере возрастает интенсивность процесса, что позволяет существенно сократить продолжительность сушки.

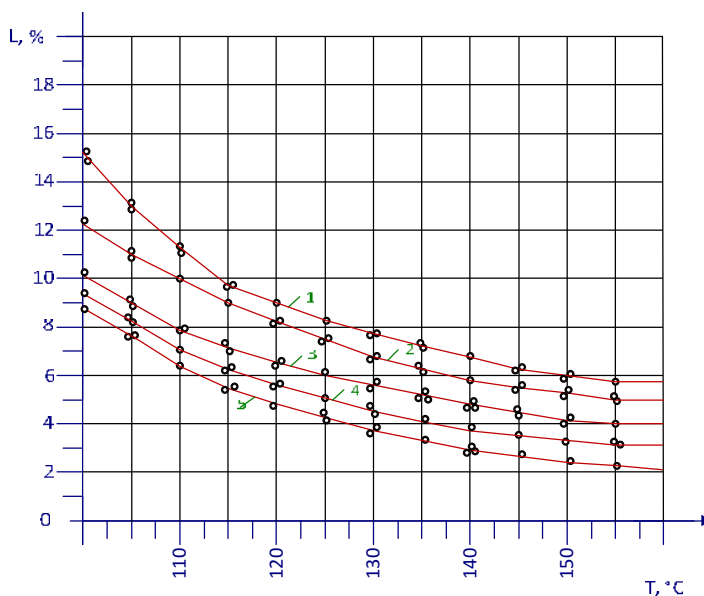


Рис. 3. Влияние температуры греющего агента и продолжительности сушки на содержание летучих в плоских заготовках:
1 – 130 с; 2 – 140 с; 3 – 160 с; 4 – 170 с; 5 – 180 с

Полученные результаты могут быть обобщены посредством следующих степенных зависимостей:

$$C = m_{c1} / T^{n_{c1}} \cdot \tau^{l_{c1}} ; \quad L = m_{L1} / T^{n_{L1}} \cdot \tau^{l_{L1}} ; \quad X = m_{x1} / T^{n_{x1}} \cdot \tau^{l_{x1}} ,$$

где m_{c1} , n_{c1} , l_{c1} , m_{L1} , n_{L1} , l_{L1} , m_{x1} , n_{x1} , l_{x1} – эмпирические коэффициенты. В частности, при $pH = 4,0$ $m_{c1} = 274$; $n_{c1} = 0,31$; $l_{c1} = 0,03$, $m_{L1} = 6,75$, $n_{L1} = 1,1$; $l_{L1} = 0,98$; $m_{x1} = 1,69$; $n_{x1} = 3,0$; $l_{x1} = 0,98$.

В процессе исследований было установлено, что на показатели качества готовой продукции помимо температуры греющего агента и продолжительности процесса сушки оказывает определенное влияние и степень кислотности карбамидоформальдегидной смолы. Содержание в исходном пропиточном составе ионов водорода, т.е. pH, также влияет на увеличение скорости затвердевания смолы. Значение pH для различных жидкостей меняется в интервале от 0 до 14, при $pH < 7$ – кислотная среда (все кислоты и их растворы), $pH = 7$ характеризует нейтральную среду, например, водопроводная вода, и, соответственно, при $pH > 7$ – щелочная среда (щелочь, щелочные растворы).

Реакция поликонденсации, протекаемая при сушке плоских заготовок, пропитанных карбамидоформальдегидной смолой, – сложный химический процесс. Как известно, скорость любой химической реакции можно увеличить различными катализаторами или путем ускорения отвода продуктов этой реакции.

Выводы

В результате экспериментов было установлено, что увеличение содержания ионов водорода (ОН) в пропиточном составе или непосредственно в камере сушки дает ощутимый эффект ускорения процесса поликонденсации. Так, например, уменьшение pH карбамидоформальдегидной смолы с 6 до 4,5 дает увеличение скорости затвердевания на 25 %. Однако результаты исследований показали, что снижение содержания pH в пропиточном составе ограничивается из-за ряда факторов: во-первых, в кислой среде ухудшается качество текстурной бумаги еще во время пропитки ее в пропиточной ванне, во-вторых, карбамидоформальдегидная смола при низких pH твердеет при температуре окружающей среды в течение 3–4 часов, что делает невозможным использование ее в промышленной установке. Поэтому содержание pH пропиточного состава не должно быть меньше 3.

Литература

1. Азаров В.И., Цветков В.Е. Технология связующих и полимерных материалов. М.: Лесная промышленность, 1985. 123 с.
2. Доронин Ю.Г., Мирошниченко С.Н., Свиткин М.М. Синтетические смолы в деревообработке. М.: Лесная промышленность, 1987. 95 с.
3. Прозоровский Н.И. Технология отделки столярных изделий. М., 1986. 154 с.
4. Шестакова Е.А. Журавлева Ю.М., Аншелес В.Р., Никонова Е.Л., Петрова Г.М. Моделирование тепло-массообмена в процессе удаления формальдегида из пленочных материалов // Вестник Череповецкого государственного университета. 2017. №2. С. 52–58.
5. Шестакова Е.А. Методика расчета процесса удаления и утилизации формальдегида при производстве синтетического шпона // Экология промышленного производства. 1995. № 3. С. 24–25.

References

1. Azarov V.I., Cvetkov V.E. *Tehnologiya svyazuiushhih i polimernyh materialov* [Technology of binders and polymeric materials]. Moscow: Lesnaia promyshlennost', 1985. 123 p.
2. Doronin Iu.G., Miroshnichenko S.N., Svitkin M.M. *Sinteticheskie smoly v derevoobrabotke* [Synthetic resins in woodworking]. Moscow: Lesnaia promyshlennost', 1987. 95p.
3. Prozorovskii N.I. *Tehnologiya otdelki stoliarnyh izdelii* [Technology of decoration of joiner's products]. Moscow, 1986. 154 p.
4. Shestakova E.A. Zhuravleva Iu.M., Ansheles V.R., Nikonova E.L., Petrova G.M. Modelirovanie teplo-massoobmena v processe udaleniia formal'degida iz plenochnykh materialov [Modeling heat-mass transfer in the process of removing formaldehyde from film materials]. *Vestnik Cherepoveckogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of the Cherepovets State University], 2017, no. 2, pp. 52–58.
5. Shestakova E.A. Metodika rascheta processa udaleniia i utilizacii formal'degida pri proizvodstve sinteticheskogo shpona [The method of calculating the removal process and disposal of formaldehyde in the production of synthetic veneers]. *Jekologiya promyshlennogo proizvodstva* [Industrial ecology], 1995, no. 3, pp. 24–25.

Шестакова Е.А., Ильичева Е.М., Никонова Е.Л., Шестаков Н.И., Петрова Г.М. Исследование тепло-массообмена в процессе удаления формальдегида из пленочных материалов // Вестник Череповецкого государственного университета. 2018. №1 (82). С. 40–46.

For citation: Shestakova E.A., Iljicheva E.M., Nikonova E.L., Shestakov N.I., Petrova G.M. Research of heat-mass transfer within removing formaldehyde from film materials. *Bulletin of the Cherepovets State University*, 2018, no. 1 (82), pp. 40–46.