

ИССЛЕДОВАНИЕ КЛЕЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДРЕВЕСИНЫ

А.А. ТАМБИ, доц. СПбГЛТУ, канд. техн. наук⁽¹⁾,
А.Н. ЧУБИНСКИЙ, проф. СПбГЛТУ, д-р техн. наук⁽¹⁾,
К.В. ЧАУЗОВ, ассистент СПбГЛТУ⁽¹⁾,
А.М. КУЛЬКОВ, инженер РЦ «Геомодель» СПбГУ⁽²⁾

a_tambi@mail.ru, a.n.chubinsky@gmail.com, tschauzovkirill@mail.ru, aguacrystals@narod.ru

⁽¹⁾Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет,
194021, Россия, Санкт-Петербург, Институтский пер, д. 5

⁽²⁾Санкт-Петербургский государственный университет, РЦ «Геомодель»,
198504, Россия, Санкт-Петербург, Ульяновская ул. 1

Изучение толщины и сплошности клеевых соединений, а также глубины проникновения связующего в полости древесины необходимо для косвенного прогнозирования прочности клеевых соединений. Существующие методы исследования древесины и клеевых соединений (оптическая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия и рентгенография и использование ультразвука) позволяют изучать структуру древесины в области клеевого соединения, толщину и сплошность клеевого слоя. Однако их применение не дает возможности достоверно определить глубину проникновения связующего в микроструктурные элементы древесины, от которой зависит площадь контакта клея с древесиной. При использовании сканирующей электронной и оптической микроскопии необходимо использование микротомов для изготовления образцов в области клеевого соединения, что может привести к его деформации, и, как следствие, к искажению точности получаемых результатов. При использовании рентгенографии на приемнике излучения происходит наложение элементов внутренней структуры образцов, что не позволяет выделить микроструктурные элементы, в которые проникает связующее. Применение микротомографии и нанотомографии позволяет определить проникновение клея в микроструктурные элементы. Полученные знания о распределении связующего в контактном слое древесины, глубина проникновения связующего в клеточные полости и сердцевинные лучи расширяют имеющиеся представления о механической и молекулярно-абсорбционной теории адгезии и позволяют обосновать расход клея в зависимости от степени разрушения поверхности и возможной глубины проникновения клея в древесину. Микротомография и нанотомография являются эффективным средством для исследования известных клеевых составов при разработке новых связующих и лакокрасочных материалов.

Ключевые слова: клеевой слой, микротомография, толщина клеевого соединения.

При изготовлении продукции из древесины одним из наиболее ответственных процессов является склеивание, позволяющее увеличить линейные размеры древесных сортиментов и повысить их формоустойчивость в процессе эксплуатации. Клеевое соединение формируется при определенной влажности древесины, отличающейся от эксплуатационной. Древесина, являясь гигроскопичным телом с явно выраженной анизотропией, при изменении температурно-влажностных условий подвержена деформациям от усушки (разбухания), приводящим к возникновению внутренних напряжений, вызывающих коробление и растрескивание сортиментов. В продукции небольших размеров, толщиной до 50 и шириной до 150 мм, возникающие напряжения в смежных слоях могут компенсироваться клеевым соединением, свойства которого должны позволять выдерживать подобные нагрузки.

Прочностные характеристики клеевого соединения в соответствии с теориями адгезии зависят от когезионной прочности клея и площади его контакта с подложкой, которая у капиллярно-пористых тел, в том числе у древесины, зависит от структуры и свойств поверхностного слоя. Известно, что прочность клеевых соединений древесины зависит от большого числа факторов и может быть косвенно оценена толщиной клеевого слоя и его сплошностью [1–3]. С увеличением толщины клеевого слоя в нем возрастают собственные внутренние напряжения, возникающие в процессе отверждения. Кроме того, в «толстом» клеевом слое выше вероятность образования трещин от усадки при отверждении, развитие которых при нагружении особенно опасно [4].

Существующие методы исследования древесины и клеевых соединений (оптической микроскопии [5], сканирующей электрон-

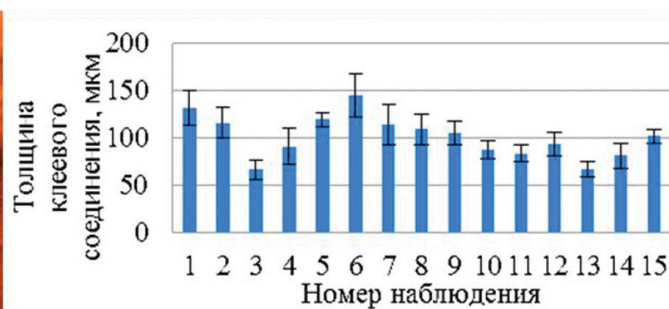
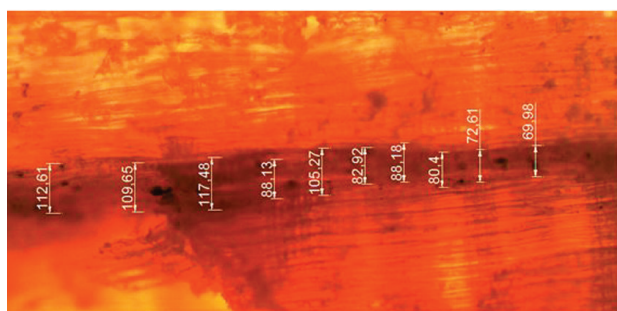


Рис. 1. Цифровое изображение клеевого соединения на модифицированном клее, полученное методом оптической микроскопии и гистограмма его толщины

Fig. 1. A digital image of the adhesive compound on a modified adhesive obtained by optical microscopy and the histogram of the thickness

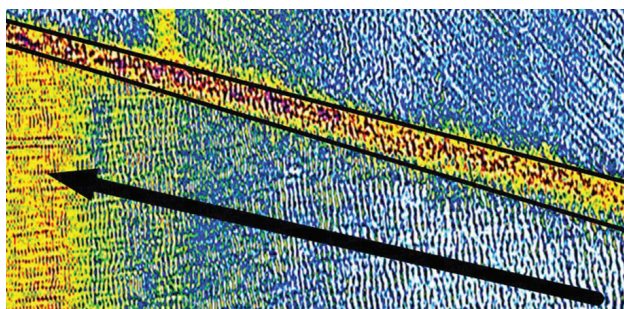


Рис. 2. Влияние плотности контактного слоя древесины на толщину клеевого соединения. Стрелкой указано направление повышения плотности

Fig. 2. Effect of the density of the contact layer of wood on the thickness of the adhesive joint. The arrow indicates the direction of increasing the density

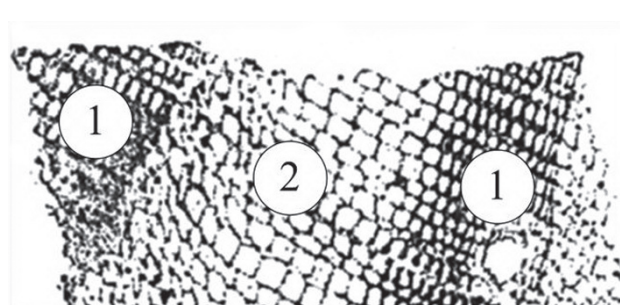


Рис. 3. Структура поверхности древесины сосны, разрушенная режущим инструментом, определенная методом микро томографии: 1 – поздняя древесина, 2 – ранняя древесина

Fig. 3. The structure of the surface of pine wood, was destroyed by the cutting tool as determined by micro-tomography: 1 – Late wood, 2 – early wood

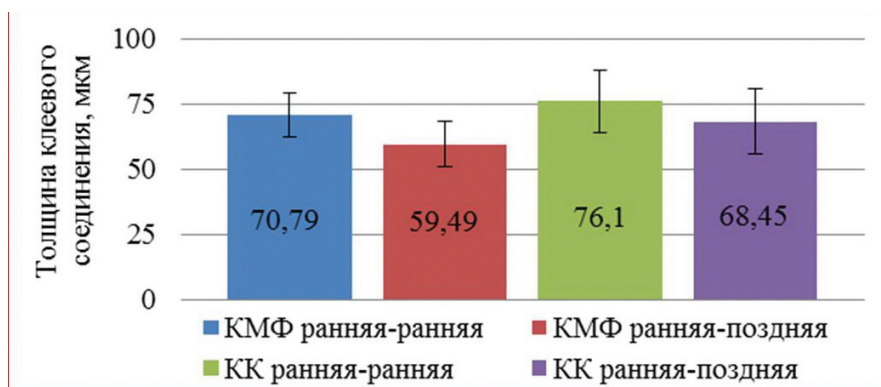


Рис. 4. Гистограмма толщины клеевого соединения на различных зонах древесины

Fig. 4. Histogram of the thickness of the adhesive compound on the different zones of wood

ной микроскопии и рентгенографии) позволяют изучать структуру древесины в области клеевого соединения, толщину и сплошность клеевого слоя [6–8]. Однако их применение не позволяет достоверно определить глубину

проникновения связующего в микроструктурные элементы древесины, а от нее зависит площадь контакта. При использовании сканирующей электронной и оптической микроскопии необходимо использование мик-

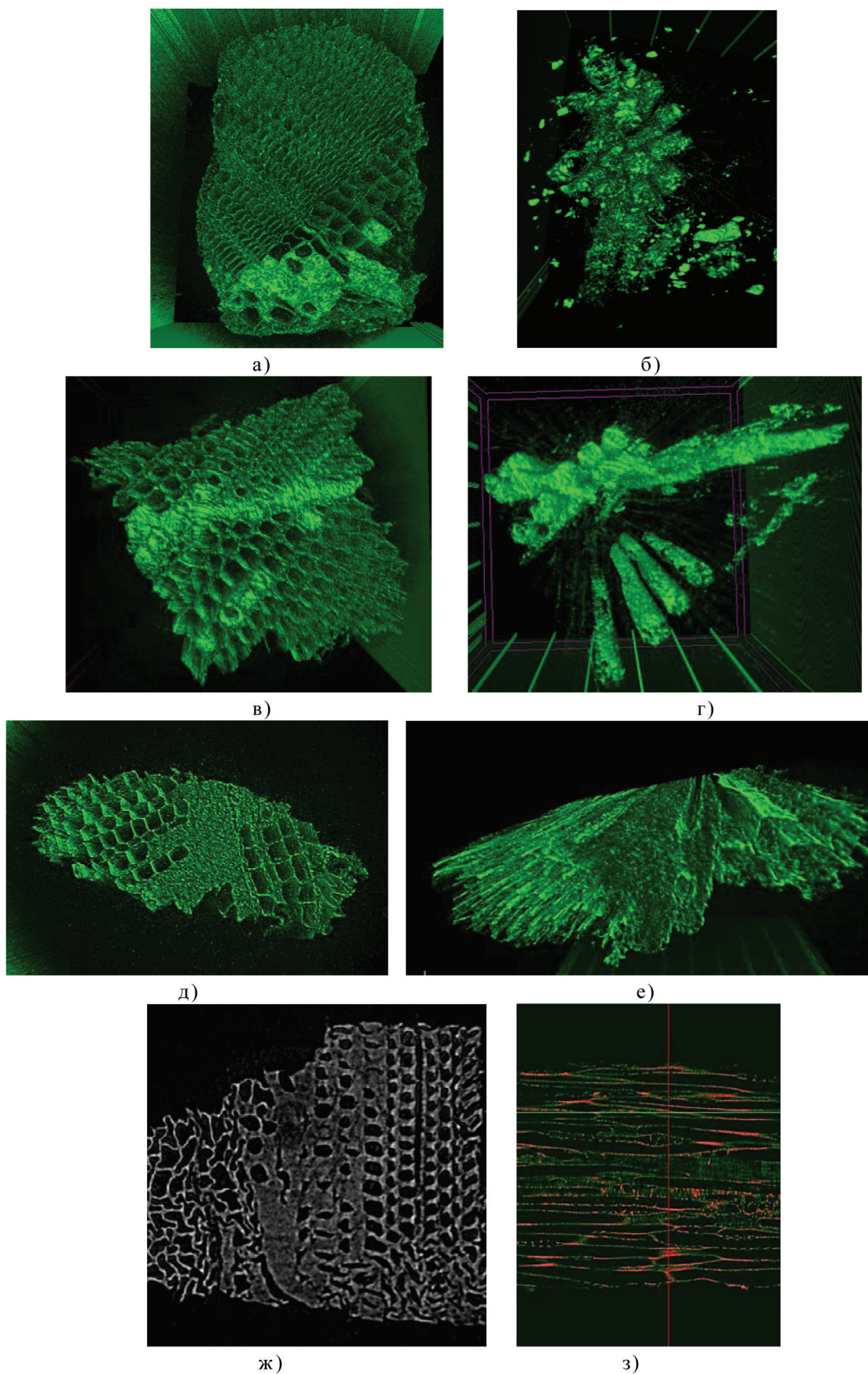


Рис. 5. Цифровое изображение клеевых соединений: а, б – ЭПИ; в, г – ПВА; д, е – КМФ; ж, з – КК
 Fig. 5. A digital image of adhesive joints: а, б – EPI; в, г – PVA; д, е – CMF; ж, з – QC

ротома для изготовления образцов в области клеевого соединения, что может привести к его деформации, и, как следствие, к искажению точности получаемых результатов. При использовании рентгенографии на приемнике излучения происходит наложение элементов внутренней структуры образцов, что не позволяет выделить микроструктурные элементы, в которые проникает связующее.

Применение микротомографии для исследования клеевых соединений древесины позволяет оценить сплошность клеевого слоя и глубину проникновения клея в древесину с точностью до 700 нм без разрушения образцов в области клеевого слоя. При таком разрешении появляется возможность определить проникновение клея в микроструктурные элементы (трахеиды, сосуды и т. п.). Достоверная оценка распределения связующего в контактом слое древесины позволяет обосновать расход клея в зависимости от степени разрушения поверхности и возможной глубины проникновения клея в древесину, а получаемые знания расширяют имеющиеся представления об адгезии. Метод микротомографии является эффективным для исследования известных клеевых составов, новых связующих и лакокрасочных материалов.

Методика проведения исследований

В качестве исходных материалов для исследования применяли строганные пиломатериалы из древесины сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*) и древесины лиственницы сибирской (*Lárix sibírica*) сечением 32,5 × 75 и длиной 600 мм. Исследованию подлежали 3 наиболее распространенных вида клея, используемых для склеивания цельной древесины: эмульсионный полимер-изоцианатный клей «PREFERE 6151» (ЭПИ), поливинилацетатный клей Klebit 303 (ПВА), карбамидомеламинаформальдегидный клей 1249 Akzo Nobel (КМФ), а также КМФ, модифицированный шунгитом (КК).

В первой серии опытов исследование клеевых соединений проведено на микроскопе МИКМЕД-6 производство «ЛОМО», оснащенном видеоокуляром DCM 310 с разре-

шающей способностью 2048 × 1536 пикселей при 400х увеличении. Полученные изображения клеевого соединения экспортировались в программу AutoCAD, с помощью которой измерялась толщина клеевого слоя. Микросрезы клеевых соединений для реализации метода толщиной 30 мкм получены при использовании микротомы замораживающего МЗ-2.

Во второй – исследования клеевого соединения проведены на микротомографе Sky Scan 1172 (разрешение 2,5 мкм, мощность излучения 50 кВ, сила тока 200 мкА, фокусное расстояние от источника до объекта 58 мм, время экспозиции 0,48 сек, шаг вращения образца 0,15 град, общее время съемки 40 мин.), а также на нанотомографе Bruker Sky Scan 2011 с разрешением до 700 нм и следующими параметрами съемки: мощность излучения 30 кВ, сила тока 200 мкА, фокусное расстояние от источника до объекта 149 мм, время экспозиции 0,2 сек, шаг вращения образца 0,3 град, общее время съемки 30 мин. Эти исследования выполнены совместно с ресурсным центром «Геомодель» Санкт-Петербургского государственного университета.

Результаты исследований и их обсуждение

Цифровое изображение клеевого слоя на основе клеевой композиции, полученное методом оптической микроскопии, приведено на рис. 1.

Установлено, что толщина клеевого соединения изменяется по длине ламели в широком диапазоне от 65 до 132 мкм. Причины такой вариативности не могут быть установлены методом оптической микроскопии. Помимо этого, при содержании в клее некоторых модификаторов, содержащих окрашивающие вещества, например шунгит, измерение толщины клеевого соединения затруднено из-за растирания ножом микротомы частиц шунгита по поверхности древесины.

Для исключения влияния таких факторов, как разрезание клеевых сортиментов и клеевого слоя микротомом, использовали метод компьютерной микротомографии.

Размеры трахеид сосны и глубина проникновения клея в древесину
The dimensions of the tracheids of pine and the depth of penetration of the glue for wood

Размеры трахеид на поперечном разрезе древесины сосны /11/, мкм*		Вид клея	Расход клея, кг/м ³	Толщина клеевого слоя между склеиваемыми поверхностями, мкм	Глубина проникновения клея в древесину, мкм	Прочность клеевого соединения, МПа	Толщина клеевого соединения, мкм	Открытая пористость, %	Закрытая пористость, %	Суммарная пористость, %
радиальный	тангенциальный									
33,5 / 13,8	27,0 / 19,9	ПВА	140	18,66	15,6	6,4	49,84	1,5	1,4	2,8
		ЭПИ	350	19,76	35,72	7,9	91,2	9,5	1,3	10,6
		КК	350	40,7	14,96	6,8	67,61	19,4	1,2	20,4
		КМФ	350	38,72	21,7	7,5	82,12	3,8	5,7	9,3

* В числителе приведены размеры трахеид ранней зоны годичного слоя, в знаменателе — поздней

На рис. 2 приведен результат качественной оценки клеевого соединения КМФ компьютерной томографии с разрешением 2,5 мкм. В результате предварительных [2] и вновь проведенных исследований установлено, что на толщину клеевого слоя основное влияние оказывает плотность контактного слоя, зависящая от содержания поздней древесины на поверхности склеиваемых сортов.

Анализ исследования структуры поверхности древесины перед склеиванием показывает, что ранняя зона древесины подвержена разрушению в процессе резания в большей степени, чем поздняя (рис. 3), что связано с ее меньшей прочностью.

Толщина клеевого слоя уменьшается по мере приближения к поздней зоне древесины. Его количественное значение зависит от вида связующего, рис. 4.

На рис. 5 показаны клеевые соединения и отвержденный клей, соединяющий древесные сортаменты. Снимки получены методом микротомографии и обработаны в программах CTvox (а) и DataViewer (б). Изображение отвержденного клея получено в результате обработки выходного сигнала путем исключения древесины как вещества с отличающейся от клея плотностью.

Установлено, что клей располагается преимущественно в полостях разрушенных трахеид. Эмульсионный полимер-изоци-

анатный клей, увлекаемый влагой, адсорбируемый древесиной, глубже проникает в древесину через разрушенные клеточные стенки ранней древесины. В отличие от клеев на основе КМФ связующих, образующих монолитное клеевое соединение, располагающееся как в полостях перерезанных трахеид, так и между склеиваемыми поверхностями древесины – глобулы молекул ЭПИ клея проникают внутрь полости вскрытых трахеид (рис. 6а), схожее явление проникновения присуще ПВА клею (рис. 5в). Карбамидомеламинаформальдегидные связующие (на основе клея 1249 и модифицированный клей) проникают только в разрушенные трахеиды на поверхности древесины, образуя толстый клеевой слой между склеиваемыми поверхностями. Клеевые соединения, сформированные этими клеями, являются монолитными (рис. 5д-з). Модифицированный клей обладает большей пористостью (рис. 5 з, таблица), поскольку содержит шунгитовые сорбенты, которые представляют собой кварце-углеродистый каркас из элементарных структурных звеньев, неплотно упакованных. Такое строение шунгитовых сорбентов создает области свободных полостей, соединяющихся пересекающимися каналами [10].

Из таблицы видно, что глубина проникновения связующего в древесину зависит от размера полости трахеид. ПВА, КМФ и мо-

дифицированный клей распределяются только по поверхности склеиваемой древесины в разрушенных полостях трахеид. ЭПИ клеи способны проникать во внутренние слои древесины, что позволяет получать клеевые соединения большей прочности, вероятно, и за счет увеличения площади контакта.

Методом нанотомографии с использованием программного комплекса СТvox была произведена оценка пористости (сплошности) отвержденного клея на поверхности трахеиды. В данных исследованиях под термином открытая пористость понимается объем полостей, расположенных на внешней поверхности отвержденного связующего, местоположение которого выбрано случайным образом. Закрытая пористость – объем пор (полостей), находящихся внутри объема образца.

Выводы

1. Использование микро- и нанотомографии позволяет повысить достоверность результатов исследований клеевых соединений, получить новые знания о структуре клеевого слоя.

2. Поливинилацетатные и карбамидомеламинаформальдегидные связующие, в том числе модифицированные, образуют клеевое соединение, распределяясь в полостях разрушенных трахеид, не проникая вглубь древесины.

3. Эмульсионные полимер-изоцианатные клеи глубже проникают в древесину, упрочняя ее и увеличивая площадь контакта между клеем и древесиной, образуют сложную разветвленную структуру клеевого слоя.

4. Методы микро- и нанотомографии могут быть рекомендованы для исследования отвержденного клеевого слоя, а также при разработке новых клеев и жидких лакокрасочных материалов, для изучения процесса формирования клеевого соединения и лакокрасочного покрытия.

Исследования выполнены в рамках работ по теме ГР 01201463693

Библиографический список

1. Чубинский, А.Н. Формирование клеевых соединений древесины: монография / А.Н. Чубинский. – СПб.: СПбГУ, 1992 – 168 с.
2. Чубинский, А.Н. Метод контроля клеевых соединений в процессе производства клеевых брусков из цельной древесины / А.Н. Чубинский, А.А. Тамби // Известия Санкт-Петербургской государственной лесотехнической академии. – СПб.: СПбГЛТА, 2008. – Вып. 185. – С. 208–213.
3. Пат. 2439538 Российская федерация МПК G01N19/04. Способ контроля качества клеевого соединения / А.А. Тамби, А.Н. Чубинский, Г.С. Варанкина, К.Г. Брутян, А.А. Федяев; заявители и патентообладатели А.А. Тамби, А.Н. Чубинский, Г.С. Варанкина, К.Г. Брутян, А.А. Федяев; заявл. 14.10.2010; опубл. 10.01.2012, Бюл. № 1.–Зс.: ил. 4 с.
4. Чубинский, А.Н. Обоснование методики испытания клеевых соединений древесины на прочность при скалывании / А.Н. Чубинский, В.С. Медов / Известия Санкт-Петербургской государственной лесотехнической академии. – СПб.: СПбГЛТА, 2015. – Вып. 210. – С. 180–189.
5. Кармадонов, А.Н. Дефектоскопия древесины: монография / А.Н. Кармадонов. – М.: Лесная пром-сть, 1987. – 120 с.
6. Chubinsky A.N. Observation on the Deformation of Wood Cells in the Gluing process of Veneer / Chubinsky A.N., Okuma Motoaki, Sugiyama Junji. //Bulletin of the Tokyo University Forests-Tokyo: Tokyo University, 1990. № 82. P. 131-135.
7. Чубинский, А.Н. Физические неразрушающие методы испытания и оценка структуры древесных материалов / А.Н. Чубинский, А.А. Тамби, А.В. Теппоев и др. // Дефектоскопия. – Екатеринбург: Наука, 2014. – № 11. – С. 76–84.
8. Чубинский, А.Н. Направления использования физических методов контроля структуры и свойств древесины / А.Н. Чубинский, А.А. Тамби, А.А. Федяев и др. // Системы. Методы. Технологии. – Братск.: БрГУ, 2015. – № 2(26). – С. 152–158.
9. Чаузов, К.В. Исследование структуры клеевых соединений методом микротомографии / К.В. Чаузов, А.А. Тамби // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета (Научный журнал КубГАУ). – Краснодар: КубГАУ, 2014. – № 09(103). – С. 1–10. – IDA [article ID]: 1031409054. <http://ej.kubagro.ru/2014/09/pdf/54.pdf>
10. Варанкина, Г.С. Обоснование механизма модификации феноло- и карбамидоформальдегидных клеев шунгитовыми сорбентами / Г.С. Варанкина, А.Н. Чубинский // Вестник МГУЛ – Лесной вестник. – 2014. – № 2(101). – С. 108–112.
11. Чубинский, А.Н. Исследование размерных характеристик трахеид сосны Ленинградской области / А.Н. Чубинский, А.А. Тамби, Ю.А. Шимкевич и др. // Актуальные проблемы и перспективы развития лесопромышленного комплекса: материалы II международной научно-технической конференции. – Кострома: изд-во КГТУ, 2013. – С. 27–29.

RESEARCH OF ADHESIVE BOND OF WOOD

Tambi A.A., Assoc. Prof. St Petersburg State Forest Technical University under name of S.M. Kirov, Ph.D. (Tech.)⁽¹⁾; **Chubinsky A.N.**, Prof. St Petersburg State Forest Technical University under name of S.M. Kirov, Dr. Sci. (Tech.)⁽¹⁾; **Chauzov K.V.**, Assistant St Petersburg State Forest Technical University under name of S.M. Kirov⁽¹⁾; **Kulikov A.M.**, Engineer Geo Environmental Research Center «Geomodel» St. Petersburg State University⁽²⁾

a_tambi@mail.ru, a.n.chubinsky@gmail.com, tschauzovkirill@mail.ru, aguacrystals@narod.ru

⁽¹⁾ St Petersburg State Forest Technical University under name of S.M. Kirov 194021, St. Petersburg, Institutsky per., 5

⁽²⁾ Workplace: Geo Environmental Research Center «Geomodel» St. Petersburg State University, 198504, St. Petersburg, st. Ulyanovskaya, 1

Studying the thickness and continuity of the adhesive compounds and the depth of penetration of the glue into a cavity of wood necessary for forecasting of indirect bonding strength. Existing methods of investigation wood and glue joints by optical microscopy, scanning electron microscopy and X-ray and the use of ultrasound allow studying the structure of wood in the area of adhesive bonding, the thickness and continuity of the adhesive layer. However, their use does not allow to reliably determine the depth of penetration of the glue in the microstructural elements of wood, on which the area of contact with the wood glue. By using scanning electron microscopy and optical need for making use of a microtome samples in the adhesive bond that may leads deformation and consequently, to distort the accuracy of the results. When using X-ray radiation on the receiver is superimposed elements of the internal structure of samples, which does not allow to allocate microstructural elements, which penetrates the glue. Application of micro and nanotomography imaging to determine the penetration of the adhesive into the microstructural elements. The knowledge gained about the distribution of the glue in the contact layer of wood, the depth of penetration of the glue into the cell cavity and medullary rays extend existing representation of the mechanical and molecular absorption theory of adhesion and can justify the expense of adhesive depending on the degree of surface damage and the possible depth of penetration of the adhesive into the wood. Microtomography and nanotomography is an effective tool for the study of the known adhesives, the development of new glues and paint materials.

Keywords: glue layer, microtomography, the thickness of the adhesive bond

References

1. Chubinskiy A.N. *Formirovanie kleevykh soedineniy drevesiny: monografiya* [Formation of adhesive joints of wood]. Petersburg: St. Petersburg State University, 1992. 168 p.
2. Chubinskiy A.N., Tambi A.A. *Metod kontrolya kleevykh soedineniy v protsesse proizvodstva kleevykh bruskov iz tsel'noy drevesiny* [Control method of adhesive joints in the production process of glued solid wood bars]. Proceedings of the St. Petersburg State Forestry Academy, vol. SPb.: SPbGLTA, 2008. pp. 208-213.
3. Tambi A.A., Chubinskiy A.N., Varankina G.S., Brutyan K.G., Fedyaev A.A. *Pat. 2439538 Rossiyskaya federatsiya MPK G01N19/04. Sposob kontrolya kachestva kleeвого soedineniya* [Pat. 2439538 Russian Federation MPK G01N19/04. Method for controlling the quality of the bond]. Stated 14.10.2010; ublished 10.01.2012, Bulletin. № 1.-3p.: illustration.
4. Chubinskiy A.N., Medov V.S. *Obosnovanie metodiki ispytaniya kleevykh soedineniy drevesiny na prochnost' pri skalyvanii* [Justification the test method for wood adhesive joints at shear strength]. Proceedings of the St. Petersburg State Forestry Academy, vol. SPb.: SPbGLTA, 2015. pp. 180-189.
5. Karmadonov A.N. *Defektoskopiya drevesiny* [Wood inspection]. Moscow: Forest Industry, 1987. 120 p.
6. Chubinsky A.N., Okuma Motoaki, Sugiyama Junji *Observation on the Deformation of Wood Cells in the Gluing process of Veneer* [Observation on the Deformation of Wood Cells in the Gluing process of Veneer]. Bulletin of the Tokyo University Forests. Tokyo: Tokyo University, 1990. № 82. pp. 131-135.
7. Chubinskiy A.N., Tambi A.A., Teppoev A.V., Anan'eva N.I., Semishkur S.O., Bakhshieva M.A. *Fizicheskie nerazrushayushchie metody ispytaniya i otsenka struktury drevesnykh materialov* [Physical non-destructive testing and evaluation of the structure of wood materials]. Defectoscopy. Ekaterinburg: Publishing House of Science, № 11, 2014, pp. 76-84.]
8. Chubinskiy A.N., Tambi A.A., Fedyaev A.A., Fedyaeva N.Yu., Kul'kov A.M. *Napravleniya ispol'zovaniya fizicheskikh metodov kontrolya struktury i svoystv drevesiny* [Use of physical methods to control the structure and properties of wood]. Systems. Methods. Technology. Bratsk.: BrSU, 2015, № 2 (26). pp. 152-158.]
9. Chauzov K.V., Tambi A.A. *Issledovanie struktury kleevykh soedineniy metodom mikrotomografii* [Investigation of the structure of adhesive joints by microtomography]. Polythematic network electronic scientific journal of the Kuban State Agrarian University (Science magazine KubGAU). Krasnodar: KubGAU, 2014. № 09 (103), p. 1-10. Access: <http://ej.kubagro.ru/2014/09/pdf/54.pdf>.
10. Varankina G.S., Chubinskiy A.N. *Obosnovanie mekhanizma modifikatsii fenolo- i karbamidoformal'degidnykh kleeв shungitovymi sorbentami* [Justification mechanism modification phenol and urea-formaldehyde adhesives by shungite sorbents]. Moscow state forest university bulletin – Lesnoy vestnik, № 2. 2014. pp. 108-112.
11. Chubinskiy A.N., Tambi A.A., Shimkevich Yu.A., Semishkur S.O. *Issledovanie razmernykh kharakteristik trakheid sosny Leningradskoy oblasti* [Research dimensional characteristics pine tracheids Leningrad region] Actual problems and prospects of development of the timber industry: Materials of the II International Scientific and Technical Conference. Kostroma: KSTU Publishing House, 2013, pp. 27-29.