

УДК 674.817-41

А.А.Эльберт, Н.С.Тиме
(Ленинградская ордена Ленина
лесотехническая академия им.С.М.Кирова)

ПОЛУЧЕНИЕ ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ СУХОГО ФОРМОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЯЗУЮЩИХ НА ОСНОВЕ МОЧЕВИНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Осуществляющийся в настоящее время в широких масштабах сухой способ изготовления древесноволокнистых плит предусматривает использование в качестве связующего феноло-формальдегидную смолу [1]. Однако ограниченная сырьевая база фенола и токсичность производства фенольных смол, а также древесных плит на их основе, стимулируют поиски новых связующих. В связи с этим интересно изучение возможности использования мочевино-формальдегидных олигомеров, а также их модификаций для замены олигомеров фенолоформальдегидного типа в производстве древесноволокнистых плит сухого формования.

Для выбора технологических параметров прессования необходимо было исследовать механизм отверждения мочевино-формальдегидных олигомеров, а также условия их наиболее полного взаимодействия с древесиной.

Как известно [2], прочность древесноволокнистой плиты определяется в основном прочностью межволоконных связей, образование которых происходит на стадии горячего прессования и термической обработки. При введении связующего, кроме того, идет процесс поликонденсации смолы, сопровождающийся образованием гомополимера, когезионная прочность которого несомненно будет оказывать влияние на прочностные свойства готовых плит. А так как при получении древесноволокнистых плит используется температура 180-220°C, необходимо было установить зависимость между температурой реакции поликонденсации и свойствами полимера, характеризующими степень поликонден-

сации. Для этого исследовали образцы смолн, превращенные в порошок и обработанные при различных температурах.

Т а б л и ц а 1

Изменение свойств отвержденного мочевино-формальдегидного олигомера в зависимости от условий поликонденсации

Аналитические данные	Контрольный образец		Температура обработки в течение 10 мин., С				
	с отвердителями	без отвердителя	105	140	160	180	210
Растворимость в воде, %	90,8	86,4	20,5	19,42	14,5	7,2	10,3
Растворимость в ацетоне, %	-	-	2,45	2,03	0,85	0,13	0,05
Содержание метилольных групп, %	2,34	17,8	1,48	0,69	0,65	0,44	0,38
Содержание метиленовых групп, %	5,16	0	7,83	13,21	13,95	15,56	14,48

Как видно из табл.1, при повышении температуры обработки до 200° количество метиленовых связей возрастает, что позволяет предполагать увеличение поперечных сшивок, а следовательно, и повышение когезионной прочности образовавшегося полимера. Одновременно с этим наблюдается снижение растворимости в воде полимера, а также снижение количества веществ, растворимых в ацетоне, что вполне справедливо может быть объяснено исчезновением низкомолекулярных фракций.

Электрометрическим методом, позволяющим фиксировать превращения в полимерных системах [3], связанных, в частности, с изменением подвижности структуры, определено, что процесс поликонденсации находится в прямой зависимости от температуры и продолжительности обработки и заканчивается при кратковременном воздействии температуры 180 и 210°С [4].

Сравнение ИК-спектров образцов свидетельствует об изменениях, происходящих в структуре отвержденного олигомера под влиянием температуры. Наблюдаемые при температуре 105°С полосы поглощения с максимумом 1020 см⁻¹, относящиеся к колебаниям СН₂ОН-групп, не обнаруживаются при температуре выше 140°С; одновременно с этим наблюдается возникновение полос поглоще-

ния с максимумом при 1050 см^{-1} , характеризующих валентные колебания простых эфирных связей. Их исчезновение при повышении температуры до 180°C и выше вполне согласуется с существующей точкой зрения, что процесс поликонденсации характеризуется образованием в структуре метилен-эфирных связей, которые затем переходят в метиленовые. О наличии в отвержденной смоле водородных связей судили по изменениям в области $3200\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$. Расчет показал, что с увеличением температуры до 200°C количество OH-групп, включенных в водородную связь возрастает. При увеличении температуры более 220°C происходит разрушение образовавшегося полимера, что выражается "возбужденным" спектром, характерным для мономерного вещества.

С целью приближения к реальным условиям технологии производства плит изучали процесс образования мочевино-формальдегидного гомополимера в древесноволокнистой плите методом определения формальдегида, выделяющегося из метиленовых групп (табл. 2).

Т а б л и ц а 2
Количество формальдегида, выделяющегося из древесноволокнистой плиты при различных гидролитических обработках

Тип плиты	Температура прессования, $^\circ\text{C}$	Связующее	Формальдегид, % от общего содержания формальдегида, участвующий в образовании	
			метиленовых групп гомополимера	связи между полимером и древесиной
Не термообработанные	180	6	24,6	12,5
		9	27,9	22,0
	210	6	33,0	9,1
		9	46,7	16,4
Термообработанные	180	6	34,2	10,5
		9	44,8	21,0
	210	6	36,4	7,5
		9	53,3	16,8

Как видно из табл. 2, количество формальдегида, связанного в виде метиленовых групп в плите значительно возрастает с повышением температуры прессования от 180 до 210°C , а также

при термической обработке плит.

Таким образом, было установлено, что при использовании температур 180–200° создаются условия для получения мочевино-формальдегидного олигомера с максимальной степенью сшивки.

Рассматривая роль мочевино-формальдегидного полимера в образовании древесноволокнистой плиты с точки зрения химической теории адгезии, изучали взаимодействие мочевино-формальдегидного олигомера с древесиной.

Было определено, что экстракция горячей водой, а также 2%-ной *HCl* уменьшает количество азота в плите с различным содержанием связующего. При этом более половины введенного связующим азота остается в плите после экстракции 2% *HCl*, что свидетельствует о прочной связи его с древесиной (табл.3).

Т а б л и ц а 3

Содержание азота в древесноволокнистой плите
с различным содержанием связующего

Образец	Количество азота при содержании смолы, % от волокна		
	0	3	9
Осмоленное волокно	0,43	1,25	2,60
Образец плиты после экстракции горячей водой	0,53	1,06	1,32
Образец плиты после экстракции 2%-ной	0,43	0,78	1,06

Установление количества образующихся при получении плит химических связей, определенных по количеству связанного с древесиной мочевино-формальдегидного олигомера показало, что химическое взаимодействие между связующим и наполнителем происходит на стадии горячего прессования и зависит от количества вводимого связующего в пределах температур 180–210°С (табл. 2).

Таким образом, роль связующего заключается в образовании химической и водородной связи с компонентами древесины на стадии горячего прессования, а на стадии термической обработки - в создании дополнительных водородных связей.

Для улучшения свойств клеящих мочевино-формальдегидных олигомеров, а также повышения гидрофобности древесных плит,

снижения тенденции к старению, осуществлялась их химическая модификация поливинилацетатом.

Результаты исследования свойств композиций, содержащих 5–50% поливинилацетата, показали, что с повышением содержания поливинилацетата растворимость в воде снижается, увеличивается термостойкость и сокращается время достижения максимальной степени отверждения, определенное по электропроводности. Наиболее значительное изменение свойств наблюдается в композиции, содержащей 15–20% поливинилацетата. Сокращение количества экстрагируемых ацетоном и этаноном из композиций, подвергнутых обработке при 180°C, свидетельствует об образовании более прочной структуры.

При определении функциональных групп в композиции было найдено, что с повышением содержания поливинилацетата до 50% количество метилольных групп снижается с 20,4 до 2,3%, количество ацетатных групп, определенное по числу омыления не меняется, а гидроксильные группы, содержащиеся в поливинилацетате, оказываются полностью израсходованными. Было сделано предположение, что процесс совмещения сопровождается химическим воздействием с участием CH_2OH - групп мочевино-формальдегидного олигомера и OH -групп поливинилового спирта, который содержится в качестве стабилизатора поливинилацетата. Для подтверждения предполагаемого механизма были поставлены опыты по совмещению мочевино-формальдегидных олигомеров с поливиниловым спиртом. Композиции, содержащие 1,3,5,7,10% поливинилового спирта, обрабатывали при 210°C в течение 3 мин и при 180°C в течение 5 мин. в присутствии 1% NH_4Cl , после чего определяли растворимость в воде, содержание гидроксильных и ацетальных групп (табл.4).

Как свидетельствуют данные табл.4, с увеличением содержания поливинилового спирта, увеличивается количество ацетальных групп в композиции. Вероятность участия формальдегида в образовании ацетальных связей при взаимодействии с поливиниловым спиртом подтверждается также снижением pH водных вытяжек с повышением содержания поливинилового спирта в композиции. Установлено, что при добавлении 3–5% поливинилового спирта получается соединение, стойкое к действию воды.

По усилию сдвига двух склеенных полосок фанеры определя-

Т а б л и ц а 4

Изменение содержания функциональных групп в композиции мочевино-формальдегидный олигомер – поливиниловый спирт, обработанной при 210°С, %

Содержание поливинилового спирта в композиции	Содержание OH-групп	Ацетальные группы	Количество OH-групп связанных ацетальными метильными связями	
			связанных ацетальными связями	связанных метильными группами
1	0,35	-	-	-
3	1,05	0,30	0,60	0,45
5	1,75	0,61	1,23	0,52
10	3,50	1,50	3,00	0,50

ли адгезию полученного связующего к древесине. Рост адгезионных свойств наблюдается при увеличении температуры склеивания. Очевидно, добавка термопластичного соединения увеличивает подвижность связующего, что приводит к увеличению адгезионной прочности.

Таким образом, поливинилацетатная дисперсия, используемая в качестве модифицирующей добавки, увеличивает адгезию связующего к древесине, одновременно повышая его гидрофобность.

Древесноволокнистые плиты были получены при температуре 210°С. При использовании в качестве связующего мочевино-формальдегидной смолы, модифицированной поливинилацетатом, получены плиты, имеющие более высокие показатели (табл.5). Анализ полученных данных подтверждает, что оптимальной добавкой поливинилацетатной дисперсии является 15% ее от веса мочевино-формальдегидной смолы.

Исследования показали возможность использования связующего на основе мочевино-формальдегидной смолы. Возможность применения подтверждена совместной с ВНИИДревом выработкой плит на промышленной установке Балабановской экспериментальной фабрики, где было выработано 350 м² древесноволокнистых плит.

Экономический расчет показал, что снижение себестоимости древесноволокнистых плит при использовании модифицированных мочевино-формальдегидных олигомеров по сравнению с феноло-

Т а б л и ц а 5

Физико-механические показатели плит
на основе мочевино-формальдегидного связующего

Показатель	На основе мочевино-формальдегидной смолы	На основе модифицированной мочевино-формальдегидной смолы	
		не термообработанные	термообработанные
Плотность, кг/м ³	1080	1040	1120
Прочность при изгибе, Па·10 ⁸	4,60	5,0	6,25
Водопоглощение, %	25,8	20,7	15,8
Набухание, %	20,5	16,2	13,0
Ударная вязкость, кДж/м ²	40	65,0	63,5
Потеря прочности при испытании в камере искусственного климата через 10 циклов, %	20	0	
pH водных вытяжек	6,35	6,70	6,70

-формальдегидными составляет 225.000 руб. при производительности 10 млн.м² в год.

Литература

1. Ребрин С. П., Мерсов Е. Д., Евдокимов В. Г. Технология древесноволокнистых плит. М., "Лесная промышленность", 1971.

2. Солечник Н. Я. Производство древесноволокнистых плит. М., Гослесбумиздат, 1963.

3. Сажин Б. И. Электропроводность полимеров. М.-Л., "Химия", 1964.

4. Эльберт А. А., Тиме Н. С. Определение степени отверждения мочевино-формальдегидных смол электрометрическим способом. "Деревообрабатывающая промышленность", 1971, № 9.

5. Эльберт А. А., Тиме Н. С. Состав для изготовления плит. Авт.свид. № 368067 от 7 окт. 1972 г. - "Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки", 1973, № 9.