

УДК 674.816-41

А. А. Леснович
(Лесотехническая академия
имени С. М. Кирова)

М. Э. Эрдман
(Белорусский технологический
институт имени С. М. Кирова)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ ФЕНОЛОФУРФУРОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ

Использование фурановых смол в производстве древесноволокнистых плит (ДВП) сухим способом позволило получить сверхтвердые ДВП, обладающие повышенной прочностью и водостойкостью [1]. Лучшие результаты были получены с фенолофурфуролформальдегидной смолой ФМ-2: прочность ДВП при изгибе достигла 70 МПа, набухание - 3-5%. Многофункциональные фурановые соединения обладают высокой реакционной способностью. При прессовании ДВП наряду с гомополиконденсацией смолы ФМ-2 можно ожидать также взаимодействия ее с компонентами древесного волокна, что особенно желательно для улучшения эксплуатационных характеристик продукции. В настоящей работе предпринята попытка дифференцированного изучения протекающих при прессовании ДВП превращений смолы ФМ-2 с тем, чтобы на этой основе оптимизировать процесс их изготовления.

Экспериментальная часть

В качестве катализатора процесса отверждения смолы ФМ-2 (МРТУ-59-13-69) применяли бензолсульфоокислоту в количестве 1% от массы смолы. Гомополиконденсацию смолы ФМ-2 проводили в стеклянных ампулах при температуре 0-100°C в течение 30 мин. в термостате типа УТ-15. Реакцию прекращали погружением ампулы в жидкий кислород. Продукты реакции фракционировали органическими растворителями, обладающими различной степенью полярности: серным эфиром ($\mu = 1,18 \cdot 10^{-18}$) и ацетоном ($\mu = 2,72 \cdot 10^{-18}$).

ДВП изготавливали из дефибраторного волокна древесины березы, отобранном с потока производства плит сухим способом на Балабановской экспериментальной фабрике. Смолу, содержащую катализатор, вводили в волокно в смесителе барабанного типа. Расход составлял 6 и 12% в расчете на сухое вещество ДВП. Прессовали при температуре 200°C в течение 4,5 мин. и дополнительно термообработывали (закаливали) при температуре 170°C. Термомеханический анализ запрессованных при 170°C в течение 4,5 мин. образцов волокна проводили без снятия остаточных напряжений [2]. Давление индикатора 50 г/см², скорость нагрева 1,5 град/мин.

Выделение негидролизуемого остатка лигнина из проэкстрегированных ацетоном образцов ДВП проводили по методу Комарова-Класона с 72%-ной серной кислотой, выделение негидролизуемого остатка целлюлозы - по методу Кюршнера-Хоффера. Общее количество гидроксильных групп определяли по методу Верлея. Методики изложены в книге [3].

Результаты и их обсуждения

Процесс поликонденсации смолы ФМ-2 протекает с образованием промежуточных олигомерных соединений. Возможность фракционирования растворимых продуктов поликонденсации монофурфурилиденацетона методом селективной экстракции органическими растворителями была показана ранее [4]. Этот метод был использован при изучении гомополиконденсации смолы ФМ-2. Применены растворители, обладающие различной степенью полярности: серный эфир и ацетон. Показано, что при нагревании смолы до температуры 60°C образуются продукты, полностью растворимые в ацетоне. При этом количество низкомолекулярных продуктов, экстрагируемых серным эфиром, резко падает, а выход продуктов, экстрагируемых ацетоном, возрастает, достигая максимума при температуре 60°C. С дальнейшим повышением температуры происходит образование шитого полимера, не растворимого в ацетоне. Полное отверждение смолы достигается при сравнительно низкой температуре порядка 100°C (рис.1).

Полученные данные указывают на тот факт, что изучение взаимодействия смолы ФМ-2 с древесным волокном возможно проводить на образцах, нагретых при температуре 60°C. Если при

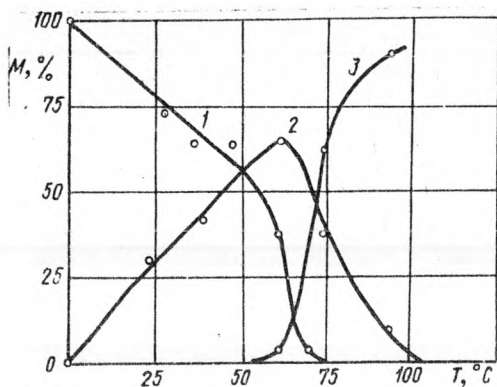


Рис.1. Влияние температуры на выход продуктов гомополиконденсации при отверждении фенолофурфуролформальдегидной смолы:
 1 — исходный продукт; 2 — олигомерная фракция;
 3 — сшитый гомополимер.

этих условиях взаимодействия не происходит, образующийся продукт гомополиконденсации должен полностью растворяться в ацетоне. В действительности же оказалось, что из запрессованного при температуре 60°C волокнистого ковра экстрагируется лишь часть смолы (параллельно был поставлен контрольный опыт и введена поправка на содержание в волокне веществ, экстрагируемых ацетоном): содержание смолы в 100 г волокна — 12,00 г, экстрагировано ацетоном — 9,68, прочно связано с древесным волокном — 2,32 г.

Таким образом, 19,3% от массы введенной смолы в данных условиях запрессовки образует прочно связанный с древесным волокном комплекс. Можно предположить возникновение химического взаимодействия между связующим и высокомолекулярными компонентами древесного волокна. Свидетельством в пользу такого предположения служат данные по увеличению выхода негидролизуемых остатков, определяемых как целлюлоза и лигнин (табл.1). Предварительно было установлено, что в применяемых для выделения негидролизуемых остатков лигнина и целлюлозы реагентах фракция продуктов поликонденсации смолы ФМ-2, экстрагируемых ацетоном, полностью растворима. На этом основании увеличение выхода не-

Т а б л и ц а 1

Изменение целлюлозы и лигнина при запрессовке
древесного волокна, обработанного смолой ФМ-2

Образец	Содержание негидролизуемых остатков, %		Содержание общих гидроксильных групп в негидролизуемых остатках	
	целлюлозы	лигнина	целлюлозы	лигнина
Волокно, обработанное смолой ФМ-2	45,4	17,3	34,7	12,5
Волокно, обработанное смолой ФМ-2 и запрессованное при температуре 60°C	49,2	22,7	24,4	9,5

гидролизуемых остатков рассматриваем как результат взаимодействия смолы ФМ-2 с высокомолекулярными компонентами древесного волокна.

Отметим, что собственно запрессовка в принятых условиях древесного волокна без добавок не может служить причиной изменения выхода целлюлозы и лигнина, поскольку химические изменения при данной температуре не наблюдаются.

Данные по снижению содержания гидроксильных групп в негидролизуемых остатках и сопоставление их с данными по увеличению выхода этих остатков в результате запрессовки волокна, обработанного смолой ФМ-2, указывают на участие гидроксильных групп в образовании прочно связанного комплекса. Однако расчет не дает строгого совпадения между "привесом" негидролизуемых остатков и степенью снижения содержания гидроксильных групп, что делает невозможным однозначное отнесение изучаемого взаимодействия к определенному типу химической реакции.

Указанные исследования были выполнены в мягких условиях, отражающих начальную стадию превращений при образовании ДН. В случае прессования в производственных условиях процессы протекают более интенсивно, соотношение между голополиконденсацией смолы ФМ-2 и взаимодействием ее с древесным волокном может несколько измениться. В частности, процесс взаимодействия может с повышением температуры идти одновременно с поликонденсацией смолы, что увеличит долю связанного полимера. Однако из-за образования терморективного сшитого полимера раздельное

изучение процессов существенно затруднено. В любом случае процесс взаимодействия предшествует образованию шитого полимера и эта модификация древесного волокна существенна для повышения качества ДВП.

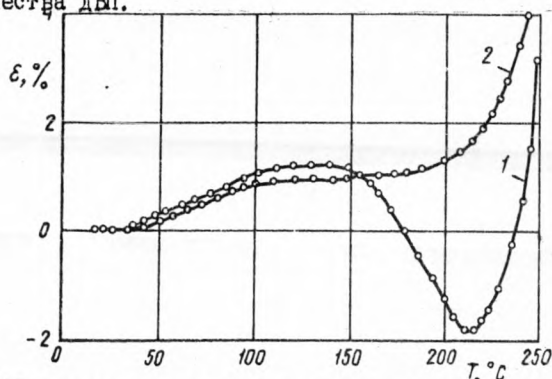


Рис.2. Термомеханические кривые образцов из исходного древесного волокна (1) и модифицированного фенолофурфуролформальдегидной смолой (2).

На рис.2 приведены термомеханические кривые образцов ДВП, модифицированного и контрольного, приготовленных запрессовкой волокна. Объяснение S-образного хода кривой 1 приведено в статье [2].

При запрессовке контрольного древесного волокна вследствие деформации клеточной стенки в образце возникают остаточные напряжения. При последующем нагревании на стадии термообработки или увлажнения ДВП эти напряжения проявляются как западающее упругое восстановление, приводящее к частичному нарушению волоконных связей. При значительных остаточных напряжениях операция термообработки не приводит к повышению прочности ДВП [5].

На термомеханической кривой модифицированного смолой ФМ-2 древесного волокна (кривая 2) участок упругого восстановления отсутствует, что относится за счет возникновения прочных меж- и внутриволоконных связей, обусловленных превращениями смолы ФМ-2, и согласуется с высокими физико-механическими показателями модифицированных ДВП. На стадии горячего прессования в основном завершаются превращения смолы ФМ-2 с

потерей ее растворимости. В табл.2 приведены данные по количеству веществ, экстрагируемых ацетоном из ДВП в зависимости от наличия смолы и продолжительности термообработки.

Т а б л и ц а 2

Изменение содержания низкомолекулярных продуктов поликонденсации смолы ФМ-2

Продолжительность дополнительной термообработки, мин	Содержание экстрагируемых веществ, %		
	Контрольные плиты	Плиты с содержанием смолы ФМ-2 в количестве	
		6,0	12,0
0	6,7	7,3	9,7
60	6,6	4,9	5,0
120	5,7	4,8	4,0
180	5,1	3,9	3,7
240	3,8	3,9	2,7

Из табл.2 следует, что выход экстрагируемых веществ из ДВП, не подвергнутых дополнительной термообработке, не существенно зависит от расхода связующего, поскольку смола ФМ-2 на стадии горячего прессования перешла в гомополимер или связалась с древесным комплексом. Последующая термообработка плит приводит к снижению выхода экстрагируемых веществ как для контрольных, так и для модифицированных ДВП. Отметим, что некоторое присутствие низкомолекулярных продуктов поликонденсации смолы ФМ-2 в ДВП, отпрессованных при температуре рабочих плит пресса 200°С, не противоречит данным рис.1. Оно связано с кратковременностью прессования и задержкой прогрева внутренних слоев прессуемой ДВП.

Косвенное свидетельство снижения гидроксильных групп было получено при изучении кинетики увлажнения термообработанных модифицированных и контрольных ДВП. Полученные со смолой ФМ-2 плиты характеризуются снижением равновесного влагосодержания по сравнению с контрольными. Время достижения равновесия существенно увеличивается. Значения констант увлажнения, найденные из уравнения

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{W_p}{W_p - W_t} ,$$

где W_p - равновесное увлажнение, W_i - увлажнение за время τ , составили для плит с ФМ-2 0,128 и контрольных 0,184 (рис. 3).

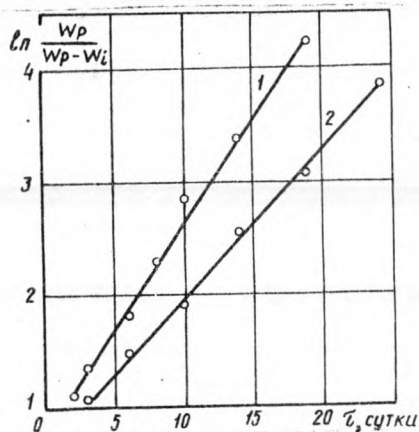


Рис. 3. Кинетика увлажнения ДВП при относительной влажности воздуха 96%:
 1 - плиты контрольные;
 2 - плиты модифицированные.

Следует отметить, что благодаря взаимодействию связующего с древесным комплексом достигается постоянная водостойкость и данные по увлажнению коррелируют с низкими значениями водопоглощения ДВП, полученными в стандартных условиях. В частности, водопоглощение за 24 часа составляет 4-5%.

В заключение необходимо отметить, что достаточно полное превращение смолы ФМ-2 на стадии горячего прессования объясняет ранее установленный факт незначительного влияния дополнительной термообработки на прочность модифицированных ДВП. Это позволяет в соответствии с современными требованиями отказаться от операции термообработки (закалки) плит в процессе производства. Причем расход смолы ФМ-2 для производственных условий должен быть понижен. Требуемые показатели ДВП достигаются при 1-3%-ном содержании смолы ФМ-2 [1].

Литература

1. Леонович А. А., Бровкина В. И., Холькин Ю. И. и др. Применение фурановых смол при изготовлении древесноволокнистых плит сухим способом. - "Деревообрабатывающая промышленность", 1975, №6.
2. Леонович А. А. Изучение свойств дефибраторного волокна при нагревании. - "Лесной журнал", 1972, №5.
3. Оболенская А. В., Щеглов В. П., Аким Э. А. и др. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М., Леспром, 1965.
4. Эрдман М. Э., Холькин Ю. И. Изучение фракционного состава продуктов поликонденсации монофурфурилденацетона. - "Общая и прикладная химия", 1972, №5.
5. Леонович А. А., Бровкина В. И. Влияние температуры горячего прессования на эффективность закалки древесноволокнистых плит. - "Механическая обработка древесины", изд. ВНИПИИЛеспром, 1971, №10.