

УДК 678.6

В.И.Азаров, И.Н.Ковернинский, Г.В.Зайцева
(Московский лесотехнический институт)

СИНТЕЗ ЛИГНОКАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ

В качестве клеев и связующих в деревообрабатывающей промышленности, как известно, особенно широкое применение нашли карбамидоформальдегидные смолы. Успешное применение карбамидных клеев обусловлено их ценными технологическими свойствами: высокой адгезией и скоростью отверждения, простотой и удобством применения. Однако карбамидоформальдегидные смолы имеют ряд отрицательных свойств, таких как малая стабильность растворов при хранении, большая хрупкость и отсутствие водостойкости отвержденных полимеров, особенно при совместном воздействии высокой температуры и влажности, а также высокая токсичность.

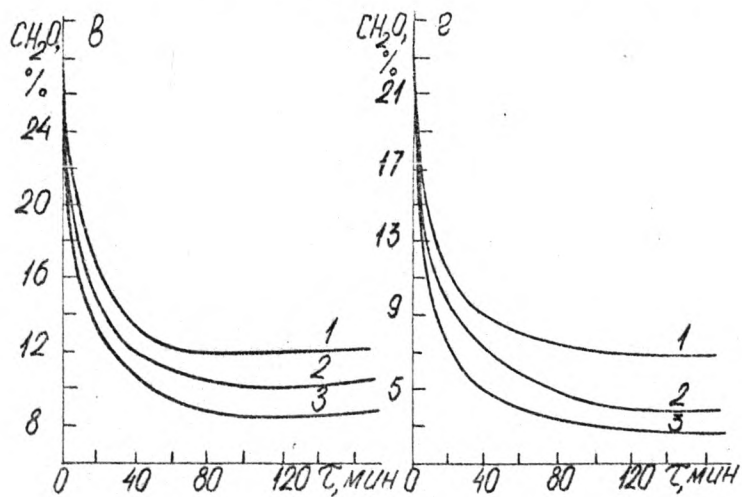
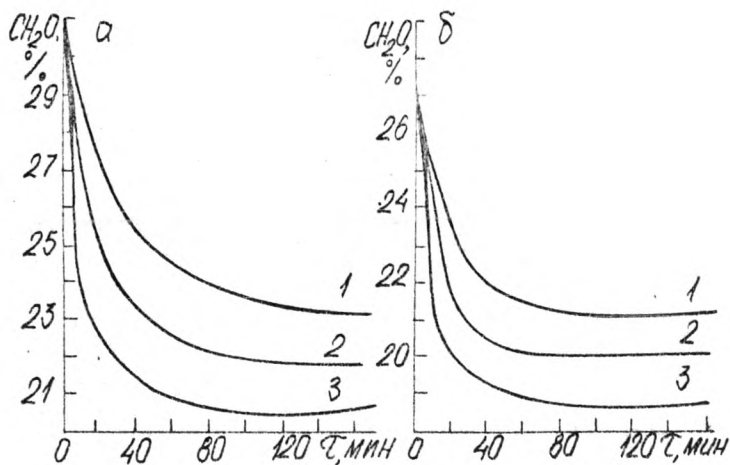
Для улучшения физико-механических показателей карбамидоформальдегидных смол их модифицируют. Известен положительный опыт модификации карбамидоформальдегидных смол щелочным сульфатным лигнином [1]. Полученные лигнокарбамидоформальдегидные смолы обладают низкой токсичностью, отличаются высокой стабильностью при хранении, клеевые соединения на их основе имеют повышенную водостойкость по сравнению с обычными карбамидоформальдегидными клеями. В данной работе приводятся данные по исследованию закономерностей синтеза смол, модифицированных сульфатным лигнином, устанавливаются кинетические зависимости процесса.

Известно, что основным способом получения карбамидоформальдегидных смол является конденсация исходных мономеров в условиях переменного значения pH сначала в нейтральной или слабощелочной среде, где происходит образование метилольных производных карбамида, а затем в кислой, где образуются олигомерные продукты [2, 3, 4].

Первая стадия взаимодействия щелочного сульфатного лигнина и формальдегида изучалась в щелочной среде. Для получения сравнимых результатов при тех же условиях были исследованы реакции карбамида с формальдегидом.

Исследования проводили при массовом соотношении карбамида и лигнина к формальдегиду 1:1, 1:2, температурах 75, 85, 95°C и pH реакционной среды 9, 5.

На рисунке показано изменение содержания свободного форм-



Изменение содержания свободного формальдегида во времени в зависимости от температуры: 1 - 75, 2 - 85, 3 - 95°C при соотношении компонентов 1:2 (а, в), 1:1 (б, г) в системах щелочной сульфатный лигнин-формальдегид (а, б); карбамид-формальдегид (в, г)

Электронный архив УГЛТУ

альдегида во времени в зависимости от температуры.

Из полученных кинетических зависимостей были определены константы скоростей реакций (таблица).

Константы скоростей (л/(м·мин) исследуемых реакций

Температура проведения реакции, °С	Взаимодействующие компоненты		
	карбамид:формальдегид	лигнин:формальдегид	
I	95	$0,260 \cdot 10^{-1}$	$0,307 \cdot 10^{-2}$
	85	$0,190 \cdot 10^{-1}$	$0,143 \cdot 10^{-2}$
	75	$0,129 \cdot 10^{-1}$	$0,095 \cdot 10^{-2}$
II	95	$0,164 \cdot 10^{-1}$	$0,239 \cdot 10^{-2}$
	85	$0,095 \cdot 10^{-1}$	$0,119 \cdot 10^{-2}$
	75	$0,060 \cdot 10^{-1}$	$0,079 \cdot 10^{-2}$

Примечание. Массовое соотношение компонентов I - I:I;
II - I:2.

Экспериментальные данные таблицы показывают, что константа скорости взаимодействия карбамида и формальдегида на порядок выше константы скорости взаимодействия щелочного сульфатного лигнина и формальдегида. Поэтому при совместной конденсации щелочного сульфатного лигнина, карбамида и формальдегида в первую очередь будет протекать реакция карбамида с формальдегидом.

Это обстоятельство определяет стадийность процесса и очередность загрузки исходных компонентов. Поэтому щелочной сульфатный лигнин вводили на первой стадии синтеза, а карбамид добавляли в реакционную смесь после образования продуктов взаимодействия щелочного лигнина и формальдегида.

Полученные кинетические кривые показывают, что процесс взаимодействия щелочного сульфатного лигнина и формальдегида до установления равновесия протекает практически за 40...50 мин. Исходя из этого, карбамид вводили в реакцию спустя 50 мин от начала синтеза. К моменту введения карбамида pH реакционной среды снижалась до 7,2...7,6 и была оптимальной для образования метилольных производных карбамида [4].

Синтез карбамидных смол обычно проводят при ступенчатом подъеме температуры до 100°C [5]. Данные исследований влияния температуры на скорость синтеза показали возрастание скорости с увеличением температуры. В исследуемом диапазоне температур (75...95°C) максимального значения скорость синтеза достигает при

Электронный архив УГЛТУ

температуре 95°C. Эта температура рекомендуется для ведения синтеза лигнокарбаминоформальдегидных смол.

На основании результатов исследований предлагается следующий режим получения лигнокарбаминоформальдегидной смолы: 1 стадия – взаимодействие щелочного сульфатного лигнина с формальдегидом в щелочной среде при температуре 95°C в течение 50 мин; 2 стадия – введение в реакцию карбамида и выдержка реакционной смеси при температуре 95°C в течение 60 мин; 3 стадия – снижение pH реакционной среды до 5,6...6,0 и ведение реакции конденсации при температуре 95°C в течение 60 мин.

По предлагаемому режиму была получена лигнокарбаминоформальдегидная смола при следующем соотношении компонентов: К:Ф = 1:1,8, щелочной сульфатный лигнин – 10% от общей массы карбамида и формальдегида.

Для сравнения были синтезированы контрольные смолы: лигнокарбаминоформальдегидная смола с одновременной загрузкой щелочного сульфатного лигнина и карбамида на первой стадии синтеза и лигнокарбаминоформальдегидная смола без добавки лигнина. Контрольные смолы синтезированы по предлагаемому режиму при том же соотношении компонентов.

Показатели синтезированных смол приведены ниже.

	Смола, полученная по разработанному режиму	Контрольная смола	
		с лигнином	без лигнина
Концентрация, %.....	65,0	65,0	65,1
pH.....	7,5	7,5	7,5
Содержание свободного формальдегида, %.....	0,46	0,60	2,18
Содержание метилольных групп, %.....	13,57	11,89	14,62
Время желатинизации при 100°C, с.....	45	50	55

Анализируя приведенные данные, можно видеть, что смола, полученная по предлагаемому режиму, имеет меньшее содержание свободного формальдегида, меньшее время желатинизации при 100°C, содержит больше метилольных групп, чем контрольные смолы. Это можно объяснить тем, что при синтезе лигнокарбаминоформальдегидных смол, полученных по разработанному режиму, происходит более полное связывание формальдегида, образование более сложных разветвленных смолообразных продуктов, содержащих меньше свободного

формальдегида и быстрее отверждающихся.

Из проделанной работы можно сделать следующий вывод: щелочной сульфатный лигнин является активным компонентом карбамидоформальдегидных смол, обеспечивающим улучшение физико-химических свойств олигомеров и полимеров. Физико-химические и экологические характеристики модифицированных олигомеров и полимеров зависят от порядка загрузки исходных компонентов и от условий проведения синтеза.

Литература

1. Азаров В.И., Зайцева Г.В. Модификация карбамидоформальдегидных смол щелочным сульфатным лигнином//Исследование и комплексное использование побочных продуктов сульфатно-целлюлозного производства: Тез. докл. Всесоюзной науч.-практ. конф. Архангельск, 1983.
2. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. 2-е изд.-М.-Л.: Химия, 1966. - 768 с.
3. Вирша Э., Бжезинский П. Аминопласты. - М.: Химия, 1973. - 343 с.
4. Темкина Р.З. Синтетические клеи в деревообработке. - М.: Лесная промышленность, 1971. - 286 с.
5. Доронин Ю.Г., Свиткина М.М., Мирошниченко С.Н. Синтетические смолы в деревообработке. - М.: Лесная промышленность, 1979. - 208 с.

УДК 634.8-41:674 (0.49.2:8.41)

Г.И.Перехожих, В.А.Чернышева
(Уральский лесотехнический институт)

ИЗУЧЕНИЕ БИОСТОЙКОСТИ ДРЕВЕСНОГО ПЛАСТИКА, ПОЛУЧЕННОГО СПОСОБОМ ПЬЕЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ЛОЖНОЯДРОВОЙ ДРЕВЕСИНЫ

В работе [1] была показана возможность получения высококачественного древесного пластика путем пьезотермического воздействия на древесину березы как здоровую, так и пораженную ложным ядром, без какой-либо предварительной химической или тепловой обработки. Известно, что древесина с ложным ядром не используется (или используется в ограниченных количествах) при изготовлении большинства деталей и изделий. Модифицируя ложно-