

Использование катализатора позволяет получить пластики с высокими показателями физико-механических свойств при времени выдержки в прессе 0,5 мин/мм толщины изделия.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что комбинированный катализатор, состоящий из равных количеств ГМГА и сульфата алюминия, увеличивает скорость и степень отверждения совмещенного связующего. Применение комбинированного катализатора позволяет в два раза по сравнению с существующими режимами сократить время прессования при сохранении высоких показателей физико-механических свойств материала.

УДК 674.815-41

П.А.Хотилевич, В.С.Чиркова, О.А.Мороз
(Ленинградская лесотехническая академия)

ВЫДЕЛЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА ИЗ ОТВЕРЖЕННОГО КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО И ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ НА ЕГО ОСНОВЕ

Одним из основных источников выделения формальдегида из древесностружечных плит является связующее. Токсичность его в значительной степени зависит от содержания свободного формальдегида в смоле [1], от температуры, продолжительности отверждения и применяемого отвердителя [2]. Существуют два направления в решении проблемы получения связующего пониженной токсичности: синтез новых карбамидоформальдегидных олигомеров путем совместной поликонденсации карбамида, формальдегида и других соединений [3] и модификация промышленных карбамидоформальдегидных смол [4, 5].

Наши исследования были направлены на разработку составов связующего пониженной токсичности и получение древесностружечных плит на их основе.

Использовали модификацию промышленных карбамидоформальдегидных смол с применением соединений аммония, способных к взаимодействию со свободным формальдегидом, всегда присутствующим в смоле. Для этого применяли промышленные карбамидоформальдегидные смолы марки КФ-МТ

(БП) с содержанием свободного формальдегида 0,3% и марки КФ-0,15 с содержанием свободного формальдегида 0,15%. В качестве соединений аммония использовали соли сильных кислот: сульфат аммония, моноаммонийфосфат, диаммонийфосфат, как наиболее реакционноспособные по отношению к формальдегиду. Соли аммония вводили в количестве 2% от массы абсолютно сухой смолы в виде водных растворов.

Отверждение связующего, нанесенного на бумажные фильтры диаметром 50 мм, осуществляли в горячем прессе между листами фольги при удельном давлении 1,3 МПа. Отвержденные образцы для стабилизации влажности помещали на сутки в эксикатор. Часть фильтров брали для определения сухих веществ, а другую (4...6 фильтров) помещали в стеклянные банки над дистиллированной водой для эмиссии формальдегида в течение 4 ч при 60°C. Поглощенный водой формальдегид определяли йодометрическим методом.

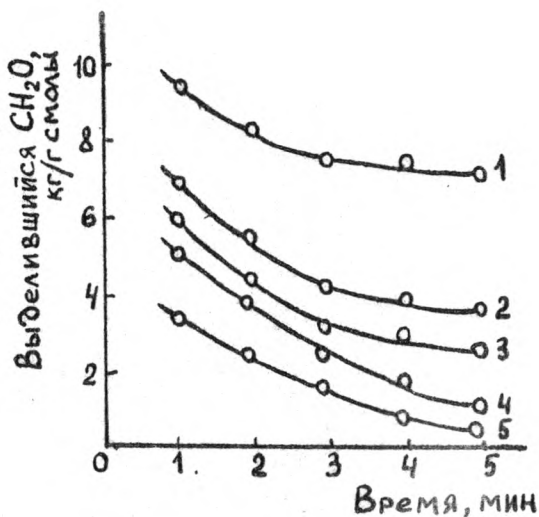
Изучали влияние условий отверждения (температуры, продолжительности прессования) и состава связующего на эмиссию формальдегида. В качестве контроля использовали связующее на основе смолы марки КФ-0,15 и хлорида аммония, которое отверждали при температурах 100, 120, 140, 160, 180°C в течение 1, 3, 5 мин. Содержание формальдегида, выделяющегося из отвержденных образцов, в значительной степени зависит от условий отверждения и уменьшается с увеличением температуры и продолжительности отверждения (рисунок). При температуре 100°C, соответствующей температуре отверждения связующего во внутреннем слое древесностружечной плиты, выделяется в 2,5 раза больше формальдегида независимо от времени отверждения, чем при температуре 160°C, соответствующей температуре внешних слоев плиты.

В табл.1 представлены характеристики свойств связующего на основе смол с разными содержаниями свободного формальдегида и солей аммония, а также данные по эмиссии формальдегида из отвержденных составов. Отверждение связующих составов проводили при температурах 100 и 160°C в течение 5 мин, т.е. в условиях, наиболее полно соответствующих технологическому процессу изготовления ДСП.

Анализ данных показывает, что время желатинизации сос-

Выделение формальдегида из отвержденной карбаминоформальдегидной смолы в зависимости от продолжительности отверждения и температуры, °С

1 - 100;
2 - 120; 3 - 140;
4 - 160; 5 - 180



тавов находится в пределах 55...93 с при 100°С и 20...30 ч при 20°С, pH связующего — в пределах 6...7,5 и не оказывает значительного влияния на вязкость смолы.

Количество свободного формальдегида в связующем перед отверждением, определенное сульфитным методом [6], составляет 0,05...0,08% от контрольных образцов на основе смолы и хлорида аммония и не определяется в составах, содержащих другие соли аммония. Введение солей сульфата и фосфатов аммония в смолу КФ-0,15 снижает выделение формальдегида из отвержденного связующего в 1,5...2,5 раза при температуре 100°С и в таких же пределах при 160°С по сравнению с выделением формальдегида из образцов смолы, отвержденных с хлоридом аммония. При этом количество формальдегида, выделяющегося из отвержденного связующего, во всех случаях тем больше, чем больше его содержится в свободном состоянии в смоле.

Известно, что при добавлении к карбаминоформальдегидной смоле солей аммония уже при комнатной температуре происходит выделение кислоты, которая оказывает каталитическое действие на процесс отверждения связующего [2]. С повышением температуры этот процесс ускоряется, что приводит

Таблица 1

Характеристика свойств связующего

Состав связующего	рН	Температура, °С при времени желатинизации		Массовая доля формальдегида, мг/г смолы, после термообработки связующего, °С
		100, с	20, ч	
КФ-0,15 + NH ₄ Cl	6,8	75	29	2,69
КФ-0,15 + (NH ₄) ₂ SO ₄	7,0	78	20	1,05
КФ-0,15 + NH ₄ H ₂ PO ₄	6,1	55	18	1,51
КФ-0,15 + (NH ₄) ₂ HPO ₄	7,6	93	19	1,25
КФ-МТ (БП) + NH ₄ Cl	5,6	57	23	6,61
КФ-МТ (БП) + (NH ₄) ₂ SO ₄	5,8	65	20	5,54
КФ-МТ (БП) + NH ₄ H ₂ PO ₄	5,8	56	15	6,64
КФ-МТ (БП) + (NH ₄) ₂ HPO ₄	7,4	74	16	5,27

Таблица 2

Физико-механические свойства ДП

Состав связующего	Плотность, кг/м ³	Предел прочности при		Разбухание за 24 ч, %	Массовая доля формальдегида, мг/100 г плиты
		статическом изгибе, МПа	растяжении при перпендикулярно плас-тя, МПа		
КФ-0,15 + NH ₄ Cl	765	30,2	0,45	25,2	22,0
КФ-0,15 + (NH ₄) ₂ SO ₄	770	30,9	0,42	27,0	16,4
КФ-0,15 + NH ₄ H ₂ PO ₄	780	27,4	0,35	26,4	18,6
КФ-0,15 + (NH ₄) ₂ HPO ₄	790	30,6	0,48	26,0	17,5
КФ-МГ (БП) + NH ₄ Cl	770	29,7	0,50	21,8	48,3
КФ-МГ (БП) + (NH ₄) ₂ SO ₄	750	31,3	0,35	24,3	46,7

к снижению количества метилольных групп и эфирных связей, способных отщеплять мономерный газообразный формальдегид [7]. Использование в составах связующего сульфата и фосфатов аммония, являющихся хорошими отверждающими средствами, способствует интенсификации процессов отверждения, что приводит к значительному снижению выделения формальдегида из отвержденного связующего (см. табл. 1).

На основе разработанных составов связующего в лабораторных условиях были изготовлены трехслойные древесностружечные плиты при следующем режиме прессования: температуре 160°C , продолжительности 0,3 мин/мм толщины плиты, удельном давлении 2,0 МПа. Расход смолы – 10% от массы древесных частиц. Токсичность древесностружечных плит определяли по измененному методу WKI: образцы плит размером 25x25 мм, помещенные в банки над водой, выдерживали в шкафу при температуре 60°C в течение 4 ч. Формальдегид, выделяющийся из плит, определяли йодометрическим методом.

Испытания плит (табл. 2) показали, что введение солей аммония в состав связующего на основе карбаминоформальдегидных смол марок КФ-МГ (БП) и КФ-0,15 позволяет получить древесностружечные плиты, имеющие физико-механические показатели на уровне показателей контрольных плит с хлоридом аммония и удовлетворяющие требованиям ГОСТ 10632-77.

Массовая доля формальдегида, выделяющегося из ДСП при использовании в составе связующего сульфата и фосфатов аммония, снижается на 20...30% по сравнению с массовой долей формальдегида, выделяющегося из контрольных плит. Плиты на основе смолы КФ-МГ (БП) с повышенным содержанием свободного формальдегида выделяют в два раза больше формальдегида, чем плиты на смоле КФ-0,15, что согласуется с данными по токсичности этих связующих.

Выводы. 1. Токсичность отвержденного связующего на основе карбаминоформальдегидной смолы в значительной степени зависит от содержания свободного формальдегида в смоле.

2. Применение солей аммония в составе связующего снижает выделение формальдегида из отвержденного связующего в 2...2,5 раза, а токсичность древесностружечных плит на 20...30%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Meyer B., Hermanns K., Smith D.C. Formaldehyde release from ureaformaldehyde bonded wood products // *J. of Applied Polymer Science. Applied Polymer Symposium*, 1984. № 40. С. 27-39.

2. Эльберт А.А. Химическая технология древесностружечных плит. М.: Лесная пром-сть, 1984. 224 с.

3. Дронин Ю.Г., Кондратьев В.П. Карбамидоформальдегидные смолы для производства малотоксичных древесностружечных плит // Плиты и фанера: Обзор, информ. 1987. № 1. 31 с.

4. Азаров В.И. Применение модифицированных карбамидоформальдегидных смол в деревообрабатывающей промышленности. М.: Лесная пром-сть, 1981. 86 с.

5. Тиме Н.С., Меньшикова Н.Г. Влияние катализаторов на процесс отверждения карбамидоформальдегидной смолы в условиях получения древесноволокнистых плит средней плотности // Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. Свердловск, 1982. С. 33-39.

6. ГОСТ 14231-78. Смолы карбамидоформальдегидные. М.: Изд-во стандартов, 1980. 17 с.

7. Уокер В. Формальдегид. М.: Госхимиздат, 1957. 602 с.

УДК 674.815-41

А.А. Эльберт, Л.П. Коврижных
И.Ф. Козловский, И.М. Шевко

(Ленинградская лесотехническая академия)

ПОВЫШЕНИЕ ВОДОСТОЙКОСТИ ДСП НА ОСНОВЕ КАРБАМИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО С ТЕХНИЧЕСКИМИ ЛИГНОСУЛЬФОНАТАМИ

На кафедре древесных пластиков и плит лесотехнической академии разработана композиция совмещенного связующего на основе карбамидной смолы и технических лигносульфонатов с персульфатом аммония, позволяющая заменить 20... 30% карбамидной смолы многотоннажным отходом сульфит-