

3. Ramiach M.V. Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, hemicellulose and Lignin // *J. of Applied Polymer Science*. 1970. № 5. P. 1328 - 1338.

УДК 674.815-41

В.М.Балакин, В.В.Глухих, А.Н.Быстров,
Л.Ю.Чебыкина, В.А.Кузовников
(Уральский лесотехнический институт)

ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗОЛЬНЫХ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ
СМОЛ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ
КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

В производстве древесностружечных плит (ДСТП) в нашей стране в качестве основного компонента связующих используются только карбамидоформальдегидные олигомеры (КФО), несмотря на такие их недостатки, как токсичность и низкая водостойкость. Рядом научных и опытно-промышленных исследований установлено [1], что можно получать нетоксичные атмосферостойкие ДСТП на основе фенолоформальдегидных смол (ФФС). Однако до настоящего времени эта технология не внедрена в промышленности из-за недостаточного объема производства ФФС.

Целями данной работы являлись изучение влияния небольшого количества добавок резольных фенолоформальдегидных смол к карбамидоформальдегидным олигомерам на свойства этих смесей и ДСТП и поиск связующих, перспективных для практического применения.

Выбор направления исследования был обусловлен следующими теоретическими и практическими предпосылками. Известно, что смеси КФО с фенольными соединениями [2] и новолачными фенолоформальдегидными смолами позволяют получать древесные композиционные материалы с улучшенными физико-механическими показателями и пониженной токсичностью.

производств. Для отверждения связующих применяли известные отвердители: водные растворы хлористого аммония, сульфата алюминия, паратолуолсульфокислоты, уротропина.

Методики получения и анализа свойств связующих и лабораторных образцов ДСтП были аналогичны описанным в работе [2].

Свойства смесей Резольные ФФС хорошо совмещаются со смо- КФ-МГ и резоль- лой КФ-МГ в изученных соотношениях (до ных ФФС 10:100 мас.ч сухих веществ). Такие компо- зиции по жизнеспособности не уступают ис- ходной смоле КФ-МГ, имеют полную смешиваемость с водой в объемном соотношении 1:2. Некоторые их физико-химические свойства приведены в табл.1.

Таблица 1

Физико-химические свойства смолы КФ-МГ и некоторых ее композиций с ФФС

ФФС	Массовая доля ФФС в смеси с КФ-МГ, %	рН	Услов- ная вязкость по ВЗ-4, с	Продолжи- тельность желатини- зации с 1% NH ₄ Cl при 100°С, с	Массовая доля, %	
					свобод- ного формальде- гида	метилоль- ных групп
-	0	8,3	35	55	0,30	15,0
	1	9,0	27	40	0,17	13,4
СФЖ-3013	5	9,5	50	59	0,12	15,2
	10	10,0	95	67	0,10	16,3
	1	7,0	135	64	0,10	12,3
СФ-280	5	7,5	150	65	0,11	12,8
	10	8,5	316	66	0,09	13,6

Полученные данные показали, что по сравнению со смолой КФ-МГ исследуемые смеси олигомеров имеют меньшее со- держание свободного формальдегида, пониженную скорость от- верждения и повышенную вязкость, усиливающихся пропорцио- нально доле резольной ФФС в композиции.

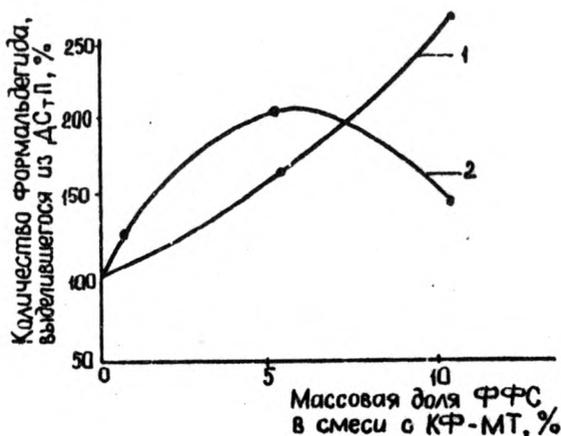
С целью достижения более высоких скоростей отверждения композиций были изучены свойства их смесей с различными отвердителями (сульфатом алюминия, паратолуолсульфокислотой, уротропином). Установлено, что наиболее приемлемым для практического применения является сульфат алюминия. Для многих композиций КФО с резольными ФФС продолжительность отверждения при 100°C составляет менее 60 с при содержании сульфата алюминия в связующем менее 1 мас.%. Исключение составляют смеси с высоким содержанием СФЖ-3014 и СФЖ-339, которые имеют такую же скорость отверждения при повышенной доле отвердителя в связующем (до 16 мас.%).

Применение уротропина не позволило в большинстве случаев получить высокие скорости отверждения связующих. Смеси с паратолуолсульфокислотой отличались высокими значениями вязкости сразу же после смешения компонентов.

В дальнейших исследованиях в качестве отвердителя применяли только водные растворы хлористого аммония и сульфата алюминия.

Свойства ДСтП, полученных на основе смесей КФ-МГ и резольных ФФС	С каждым образцом связующего изготавливали по три-четыре плиты, которые выдерживали перед испытаниями в комнатных условиях в течение суток. Контрольными плитами служили ДСтП, полученные со смолой КФ-МГ, отвержденной хлористым аммонием. Выделение формальдегида определяли методом WKI для плит "возрастом" 2 и 15 сут.
--	---

Результаты исследований показали, что использование композиций КФ-МГ и большинства изученных резольных ФФС приводит к значительно большему выделению формальдегида из ДСтП по сравнению с выделением из контрольных плит (рисунок).



Зависимость выделения формальдегида из связующего:

1 - КФ-МТ + СФЖ-339 + $Al_2(SO_4)_3$;

2 - КФ-МТ + СФЖ-3014 + $Al_2(SO_4)_3$

Добиться снижения токсичности плит (с учетом статистической значимости различий средних арифметических результатов измерений) не удается при изменении температуры плит пресса (табл.2).

Уменьшение выделения формальдегида из плит наблюдалось при использовании в составе связующих ФФС на основе резорцина и его алкильных производных и фенолоформальдегидной смолы СФЖ-3013 с отвердителем - сернокислым алюминием.

Со смолой СФЖ-3013, как наиболее перспективной для широкого практического применения, были опробованы различные сочетания составов связующих для трехслойных плит плотностью 750 кг/м^3 с соотношением наружных и внутреннего слоев 60:40 мас.ч.

Таблица 2

Влияние температуры плит пресса на свойства однослойных ДСтП плотностью 700 кг/м^3 со связующим состава КФ-МТ: : СФЖ : $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ = 95 : 5 : 1 мас.ч.

Температура плит пресса, °С	Выделение формальдегида из плиты "возрастом" двое суток, мг/100г плиты	Водопоглощение, %	Разбухание, %	Прочность плиты, МПа	
				при статическом изгибе	при растяжении перпендикулярно пласти
160*	47	86	32	15	0,57
130	44	62	19	22	0,76
140	56	73	20	19	0,47
150	42	101	32	20	0,35
160	62	62	22	22	0,73
170	49	84	24	15	0,36

* Контрольные плиты со связующим состава КФ-МТ: NH_4Cl = 100 : 1.

Свойства полученных образцов приведены в табл.3, 4.

Электронный архив УГЛТУ

Таблица 3

Выделение формальдегида из трехслойных ДСтП

Условное обозначение плит	Соотношение компонентов связующего, мас.ч.			Количество формальдегида, выделившегося из ДСтП, % относительно контрольных плит*, для образцов "возрастом",	
	КФ-МТ	Al ₂ (SO ₄) ₃	СФЖ-3013	сут	
				2	15
1 а	$\frac{100}{99,9}$	$\frac{0}{1}$	$\frac{0}{0,1}$	81	82
1 б	$\frac{100}{99,5}$	$\frac{0}{1}$	$\frac{0}{0,5}$	66	74
1 в	$\frac{100}{99}$	$\frac{0}{1}$	$\frac{0}{1}$	70	65
1 г	$\frac{100}{95}$	$\frac{0}{1}$	$\frac{0}{5}$	111	69
П а	99,9	$\frac{0}{1}$	$\frac{0}{0,1}$	100	91
П б	99,5	$\frac{0}{1}$	0,5	90	86
П в	99	$\frac{0}{1}$	1	84	80
П г	95	$\frac{0}{1}$	5	93	94
Ш а	99,9	1	0,1	98	93
Ш б	99,5	1	0,5	89	87
Ш в	99	1	1	94	93
Ш г	95	1	5	103	104

* Контрольные плиты, полученные со связующими по слоям плит: наружному-КФ-МТ; внутреннему - КФ-МТ: NH₄Cl= 100 : 1 мас.ч.

Примечание. В числителе приведены значения для наружного слоя, в знаменателе - для внутреннего.

Таблица 4

Физико-механические показатели трехслойных ДСтП

Условное обозначение плит	Показатели свойств ДСтП, % относительно контрольных плит			
	Разбухание	Водопоглощение	Прочность на изгиб	Прочность на растяжение перпендикулярно пласти плит
1 а	82	94	107	104
1 б	76	72	120	123
1 в	76	70	141	131
1 г	74	66	168	114
П а	82	88	110	94
П б	81	90	115	121
П в	80	87	129	129
П г	79	80	146	118
Ш а	89	90	80	99
Ш б	81	82	85	96
Ш в	80	89	95	98
Ш г	79	83	133	102

Проверка статистической значимости различий результатов эксперимента показала, что при различных вариантах введения в состав связующих смолы СФЖ-3013 в количестве не менее 5 мас.ч. увеличивается предел прочности при статическом изгибе с сохранением других физико-механических показателей на уровне тех же показателей контрольных плит.

Статистически значимое снижение выделения формальдегида (до 35%) наблюдается только при введении СФЖ-3013 в количестве 0,5...1 мас.ч. в состав связующего внутреннего слоя (плиты 1 б и 1 в). При этом физико-механические показатели плит не ухудшаются.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что из ряда резольных фенолоформальдегидных олигомеров для модификации КФО могут быть использованы в производстве древесностружечных плит добавки смолы СФЖ-3013 и резорциноформальдегидных смол в композиции с сульфатом алюминия. При этом можно добиться снижения выделения формальдегида из плит на 35% с сохранением их физико-механических показателей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эльберт А.А. Химическая технология древесностружечных плит. М.: Лесная пром-сть, 1984. 224 с.
2. Исследование влияния фенолов на свойства мочевиноформальдегидных олигомеров и древесностружечных плит/ Балакин В.М., Глухих В.В., Горбунова Ю.Ю. и др.//Технология древесных плит и пластиков: Межвуз.сб. Свердловск, 1986. С.98-106.
3. Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы. М.: Мир, 1984. 256 с.

УДК 678.32

А.Д.Синегибская, Т.А.Донская,
Н.П.Краснятов

(Братский индустриальный институт)

МОДИФИКАЦИЯ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ ЛИГНОСОДЕРЖАЩИМИ ОТХОДАМИ СУЛЬФАТ - ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Фенолоформальдегидные смолы нашли широкое применение в деревообрабатывающей промышленности в качестве лаков, эмалей, клеев. Например, при получении фанеры, древесно-