

УДК 546.268.2:674.816.3 Н.Я. Кузьменко

(Днепропетровский химико-технологический институт)

Ю.Г. Смольянинов, Е.А. Обидин
(УкрНПДО)

ПРИМЕНЕНИЕ КУБОВЫХ ОСТАТКОВ ПРОИЗВОДСТВА ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА В КАЧЕСТВЕ МОДИФИКАТОРА ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

Изучено влияние на прочность склеивания и свойства древесностружечных плит количества кубового остатка производства толуилендиизоцианата, вводимого в клеевую или в древесно-клеевую композицию на основе карбамидоформальдегидных смол.

Указано возможное направление реакций, протекающих в клеевой или древесно-клеевой композициях с участием свободных изоцианатных групп кубовых остатков.

Одним из путей повышения прочностных характеристик и качества древесностружечных плит (ДСП) является применение новых, более эффективных типов связующих. Однако зачастую это связано с большими материальными и энергетическими затратами. Вместе с тем аналогичных результатов, но с гораздо меньшими затратами, можно достичь за счет использования различных модификаторов, в том числе и отходов химических предприятий [1, 2].

В настоящей работе приводятся данные по использованию в качестве модификатора карбамидоформальдегидных смол при производстве ДСП кубового остатка производства изомеров 2,4...2,6-толуилендиизоцианатов (КО ТДИ), представляющего собой смесь продуктов различной молекулярной массы и степени полимеризации, частично сшитых, нерастворимых в различных растворителях, в том числе и в исходном толуилендиизоцианате.

Содержание свободных изоцианатных групп в КО ТДИ, по данным ИК-спектроскопии, в зависимости от партии могут колебаться в пределах 16 ± 2 мас. %. Кроме изоцианатных, в КО ТДИ присутствуют в различных соотношениях мочевиновые, биуретановые, уретаниминные, карбодимидные и изоциануратные группы и циклы [3].

В качестве модификатора ДСтП на карбаминоформальдегидном связующем использовали образец КО ТДИ в виде светло-коричневого порошка с дисперсностью .помола до 100 мкм; с содержанием свободных изоцианатных групп, равным 16 мас. %.

Связующее – карбаминоформальдегидная смола марки КФ–МТ с содержанием сухого остатка 55,0 мас. %. Отвердитель – хлористый аммоний и сернокислый алюминий в количестве 1 мас. % от сухого остатка смолы; цинкалюмофосфатное связующее (ЦАФС) – в виде водного раствора 12 %-й концентрации из расчета на сухое вещество: для внутреннего слоя 4,5, для наружного слоя 0,6 мас. % от сухого остатка смолы. Время отверждения приготовленного связующего для внутреннего слоя составляло 30, для наружного – 186 с. В качестве древесного компонента использовали стружку хвойных пород, по основным характеристикам отвечающую требованиям ГОСТ 15815–83.

Приготовление древесно-клеевой композиции осуществляли путем перемешивания компонентов и КО ТДИ в лабораторном смесителе периодического действия (КО ТДИ вводили непосредственно в древесно-клеевую композицию) в течение 10 мин. Затем формировали пакет размером 480x450 мм, проводили его подпрессовку и осуществляли прессование образцов плит толщиной 20 мм при 170 °С, удельном давлении 2,2 МПа, времени выдержки 10 мин.

Испытание контрольного и опытных образцов осуществляли по основным показателям в соответствии с ГОСТ 10632–77 на ДСтП.

Рецептуры исследуемых составов (мас. н. на 100 % вещества) были следующие. В опытах 1...7: смола КФ–МТ – 10; хлористый аммоний – 0,1 от массы смолы; древесная стружка – 100; вода – 10,4; КО ТДИ для опытов: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 1,5; 5 – 2,0; 6 – 3,0; 7 – 4,0. В опытах 8...13: смола КФ–МТ–10; связующее ЦАФС–0,19; древесная стружка – 100; вода – 11,39; КО ТДИ для опытов: 8 – 0; 9 – 0,5; 10 – 1,0; 11 – 1,5; 12 – 2,0; 13 – 3,0.

Анализируя полученные зависимости рис. 1 видим, что во всех случаях введение в рецептуру древесно-клеевой ком-

позиции КО ТДИ (опыты 2...7) способствует повышению предела прочности ДСтП на статический изгиб, например, с 22,4 МПа (опыт 1) для контрольного образца до 32,4 МПа (опыт 6).

Наибольшая прочность и наименьшая величина разбухания по толщине в дистиллированной воде наблюдаются при введении в древесно-клеевую композицию КО ТДИ от 15,0 до 30,0 мас. % от сухого остатка смолы.

Увеличение количества вводимого в древесно-клеевую композицию КО ТДИ более 30,0 мас. % приводит к протеканию в системе все в большей степени реакций не структурирования, а олигомеризации (обрыва или блокирования концевых групп смолы). Последнее подтверждается началом появления в отвержденном клеевом составе (начиная с опыта 6) и в дальнейшем усилении в ИК-спектрах полосы поглощения в области 2270 см^{-1} , характерной для свободной изоцианатной группы, а также сказывается на снижении прочностных характеристик ДСтП и увеличении разбухания.

Снижение разбухания по толщине с 14,3% (контрольный образец) до 10,2% для опыта 5 (при введении в композицию до 20,0 мас. % КО ТДИ), по-видимому, обусловлено тем, что в процессе прессования древесно-клеевой композиции, помимо общеизвестных реакций отверждения карбамидоформальдегидной смолы, возможно взаимодействие свободных изоцианатных групп с концевыми аминными или метилольными группами смолы или гидроксильными целлюлозы и связывание их в мочевиновые или уретановые. Это должно сказаться на снижении общей гидрофильности системы [4], так как

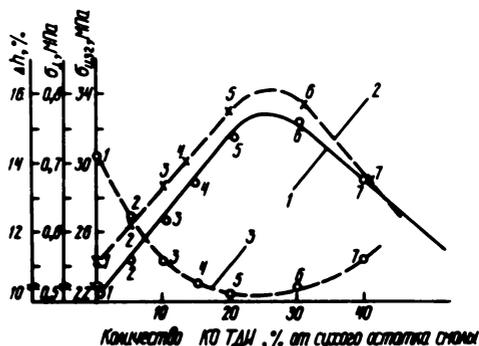


Рис. 1. Зависимость физико-механических характеристик ДСтП от количества вводимого КО ТДИ (отвердитель NH_4Cl):

1 — $\sigma_{ср}$; 2 — σ_1 ; 3 — Δh

имеющиеся в древесине простые эфирные и сложноэфирные связи мало адсорбируют влагу, а формируемые уретановые, мочевинные, биуретовые или аллофанатные связи устойчивы к влаге и практически ее не адсорбируют [5, с. 261].

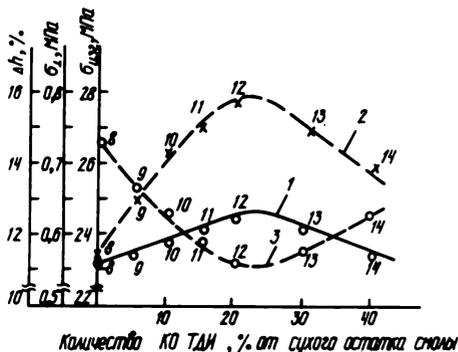


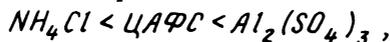
Рис. 2. Зависимость физико-механических характеристик ДСтП от количества вводимого КО ТДИ (отвердитель ЦАФС):

1 - $\sigma_{сж}$; 2 - $\sigma_{сг}$; 3 - Δh

временно-клеевую композицию на основе смолы КФ-МТ, отверждаемой ЦАФС (рис. 2, опыты 8...13).

Однако в данном случае прирост абсолютных величин прочностных показателей опытных образцов ДСтП несколько ниже, что обусловлено в основном природой используемого отвердителя и механизмом отверждения смолы с его участием. Если при введении в древесно-клеевую композицию 20 мас. % КО ТДИ, при использовании в качестве катализатора хлористого аммония, превышение $\sigma_{сж}$ опытного образца над $\sigma_{сж}$ контрольного составляет 41%, то в случае использования в качестве отвердителя ЦАФС превышение составило только 13%.

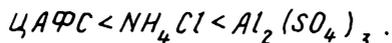
Если в немодифицированных образцах используемые катализаторы по влиянию на повышение прочностных характеристик ДСтП можно расположить в такой последовательности



Однако малая абсолютная величина снижения водоразбухания может косвенно свидетельствовать о том, что доля реакций по связыванию свободных гидроксильных групп целлюлозы древесины (в основном обуславливающих гидрофильность ДСтП) в уретановые в общем процессе мала.

Аналогичные закономерности в изменении физико-механических свойств ДСтП наблюдаются также и при введении КО ТДИ в дре-

то при введении в древесно-клеевую композицию КО ТДИ этот ряд меняется

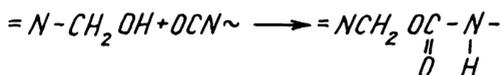


Однако в обоих случаях использование в качестве катализатора отверждения смолы КФ-МТ соли более сильной (серной) кислоты способствует гораздо более полному завершению в системе поликонденсационных процессов и, как следствие, такие образцы ДСтП характеризуются лучшими физико-механическими характеристиками.

В нашем случае наличие в древесно-клеевой композиции на основе карбамидоформальдегидной смолы различных функциональных групп (для смолы: $=\text{NH}$, $-\text{NH}_2$, NCH_2OH , $-\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})_2$; для древесины: $-\text{CH}_2\text{OH}$, $=\text{CHOH}$ и т.д.) обуславливает их различную реакционную способность по отношению к функциональным группам модификатора (свободным изоцианатным и карбодиимидным КО ТДИ).

Известно [5], что из всего ряда вышеперечисленных функциональных групп первичные аминогруппы в алифатическом радикале взаимодействуют с изоцианатным с экзотермическим эффектом. Все же остальные (вторичные аминогруппы в алифатическом, первичные аминогруппы в ароматическом радикале, первичные, вторичные и третичные гидроксильные группы) для осуществления реакции требуют подвода энергии.

Вместе с тем взаимодействие метилольных групп смолы с изоцианатными по схеме



также будет протекать с выделением тепловой энергии, поскольку данная реакция катализируется третичным или вторичным атомом азота (в α -метиленовом радикале) [5, с. 163, с. 212].

Суммируя вышеизложенное, можно сделать предположение, что в нашей древесно-клеевой композиции, модифицированной КО ТДИ, за счет реакций взаимодействия свободных изоцианатных групп с аминными или метилольными группами

смолы должно выделяться дополнительное тепло. Его количество будет обусловлено долей таких реакций в общем балансе всех возможных и реализуемых в системе в процессе прессования.

Для подтверждения данного предположения была поставлена серия опытов по оценке длительности отверждения связующего в зависимости от количества вводимого КО ТДИ.

В связующее (смола КФ-МТ и отвердитель хлористый аммоний в количестве 1 мас. % от сухого остатка смолы) вводили различные количества КО ТДИ на 100 мас. ч. сухого остатка смолы. Смесь тщательно гомогенизировали в течение 10 мин и определяли время отверждения по ГОСТ 20501-75. Во всех случаях сухой остаток получаемой смеси доводили до 55,0%, добавляя расчетное количество воды.

Время отверждения композиции без КО ТДИ 53 с. При введении КО ТДИ в количестве 5, 10, 20, 30% в смолу время отверждения соответственно составляло 52, 50, 47, 45 с.

Как видно из приведенных экспериментальных данных, с повышением количества вводимого в связующее КО ТДИ время отверждения сокращается с 53 с до 45 с (~ на 15%), что подтверждает ранее высказанное положение о преимущественном направлении протекания реакций за счет взаимодействия свободных изоцианатных групп в основном с аминными и метилольными группами смолы и может быть использовано в практике с целью сокращения цикла прессования при изготовлении ДСтП, ДВП, фанеры, пластиков и других изделий. Этим же объясняется и тот факт, что не достигается существенной гидрофобизации ДСтП, поскольку доля реакций свободных изоцианатных групп с гидроксилами целлюлозы (вследствие энергетической невыгодности данного направления) мала.

Полученные данные послужили основой для проведения на ПО "Черкассмебель" опытно-промышленных работ по использованию КО ТДИ в качестве модификатора карбамидоформальдегидных смол.

По физико-механическим показателям опытные образцы ДСтП превосходили контрольные на 20...25% и характеризовались более низкими значениями показателя "разбухание

по толщине". При равнозначной с контрольными образцами прочности на статический изгиб получаемая экономия связующего (смолы КФ-МТ) достигла 15...20 мас. %.

Таким образом, выполненные исследования показывают целесообразность использования отходов производства смеси изомеров толуилендиизоцианатов в качестве модифицирующей добавки в рецептуры древесно-клеевых композиций.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Использование отходов полистирола для получения полимердревесного материала из измельченной древесины/ И.А. Гамова, Т.В. Махова, В.Н. Вихрева и др.//Лесной журнал. 1979. № 2.

2. Лихачева Л.И., Вихрева В.Н., Гамова И.А. Применение отходов капрона в технологии древесных пластиков//Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. Свердловск, 1981. С. 102-105.

3. Использование кубовых остатков толуилендиизоцианата для получения изоцианата новой марки/М.В. Шоштаева, Р.А. Гоммен, В.М. Бочарова и др.//Химическая промышленность. 1982. № 10.

4. Баженов В.А., Карасев Е.И., Мерсов Е.Д. Технология и оборудование производства древесных плит и пластиков. М.: Лесная промышленность, 1980. 34 с.

5. Саундерс Дж., Фриш К.К.//Химия полиуретанов. М.: Химия, 1968. 261 с.