

алидных групп по отношению к метилольным (не менее 3,5-кратного).

Библиографический список

1. Schriever E., Roffael E. Veränderung von formaldehydarmen UF-Harzen bei der Alterung \ Adhesion. 1988. V. 32. № 5. S. 19-20, 23-24.

2. Коршунова Н.И., Щекалева И.С., Палихова Н.С. Влияние мольного соотношения исходных компонентов и температуры на выделение формальдегида при отверждении карбамидсформальдегидных олигомеров // Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. Свердловск, 1988. С. 75-80.

3. Молоткова Н.Н. Функциональный состав олигомеров и его влияние на химическую структуру отвержденных мочевиноформальдегидных смол: Автореф. дис. канд. хим. наук/ НИИПМ НПО "Пластмассы". М., 1988.

УДК 674.815-41

Н. И. Предеина, П. П. Коврижных, Е. Г. Рютина
(С.-Петербургская лесотехническая академия)

МОДИФИКАЦИЯ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ ЛИГНОКАРБАМИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

Разработана способ модификации лигносульфонатов (ЛС) различного варочного основания, включающий щелочной гидролиз и гидроксиметилирование ЛС. Модифицированные лигносульфонаты используют взамен части карбамида при синтезе лигнокарбамидных смол для древесностружечных плит пониженной токсичности.

В последнее время неоднократно делались попытки использовать сульфитные щелока в качестве самостоятельного связующего или в сочетании с различными синтетическими смолами [1].

Наибольший успех достигнут при замещении лигносульфонатами части фенола при синтезе фенолоформальдегидных смол [2]. Применение технических лигносульфонатов в качестве компонента карбамидоформальдегидного связующего не дало положительных результатов. Направленная модификация может в значительной степени увеличить реакционную способность лигносульфонатов к взаимодействию с формальдегидом и карбамидом как при синтезе связующего, так и при сочетании модифицированных лигносульфонатов с карбамидной смолой.

На кафедре древесных пластиков и плит лесотехнической академии в течение ряда лет ведутся научные исследования по модификации сульфитных щелоков для использования их в составе различных видов связующих для древесных плит.

С целью уменьшения расхода синтетических смол, повышения клеящих свойств связующего и получения нетоксичных материалов разработан способ модификации различных видов ЛС для использования при синтезе с карбамидом и формальдегидом.

Поскольку реакция лигнинов с формальдегидом проходит в щелочной среде [3], рассматривали влияние условий щелочной обработки на степень связывания формальдегида лигносульфонатами различного валентного основания: $ЛС_{Ca-Na}$, $ЛС_{NH_4}$ и $ЛС_{Na}$.

Условия обработки $ЛС_{Na}$ гидроксидом натрия:

1) pH 7,5; температура 30, 50, 70 и 90°C; продолжительность 20 мин ;

2) pH 7,5; температура 70°C; продолжительность 10...60 мин.

В ЛС после обработки гидроксидом натрия вводили раствор формальдегида в количестве 10% от массы абс. сухого лигносульфоната и после термообработки в течение 40 мин при 60°C определяли количество связываемого лигносульфонатом формальдегида. Условия обработки ЛС формальдегидом соответствуют условиям синтеза связующего после введения второй порции карбамида на заключительной стадии производства смолы КФ-МТ-15.

Результаты испытаний модифицированных лигносульфонатов показали, что в процессе фрагментации макромолекул ЛС под

влиянием слабого щелочного гидролиза, по-видимому, уменьшается влияние стерических факторов, затрудняющих взаимодействие лигносульфонатов с формальдегидом, что выражается в увеличении количества связанного формальдегида с 2,9 до 6,3%. Исследования показали, что для дальнейшего увеличения степени связывания лигносульфонатом формальдегида необходимы более жесткие режимы щелочного гидролиза. Увеличение pH раствора AS_{Na} до 9...10 привело к росту количества связанного формальдегида в 1,5...2 раза. Поэтому в дальнейшем лигносульфонаты различных варочных оснований обрабатывали гидроксидом натрия в количестве, необходимом для достижения pH раствора AS_{Na} 10,0...10,5. Анализ полученных результатов показал, что лигносульфонаты могут связывать от 5 до 20% свободного формальдегида в условиях, близких к условиям синтеза карбамидных смол (табл. 1).

Таблица 1

Влияние условий реакции на взаимодействие
лигносульфонатов с формальдегидом

Вид AS^*	Количество CH_2O , введенное в AS , %	Температура обработки AS , °C	Количество связанного формальдегида, %, при продолжительности обработки растворов AS , мин				
			2	5	10	15	20
AS_{NH_4}	24	60	12,0	14,0	14,5	15,0	15,0
		80	18,0	20,0	21,2	21,5	22,0
AS_{Na}	12	60	2,4	3,4	4,8	5,2	6,0
		65	5,0	5,8	7,2	8,9	9,5
AS_{Ca-Na}	12	60	3,0	3,5	4,2	4,8	4,8
		95	4,5	6,0	6,3	6,8	7,3

* Лигносульфонаты обработаны гидроксидом натрия до pH 10,5

Методом формальной кинетики рассчитаны значения энергии активации процесса связывания формальдегида лигносульфонатами различного варочного основания, кДж/моль: для AS_{NH_4} - 48, AS_{Na} - 46, AS_{Ca-Na} - 40. Приведенные результаты показали

возможность применения модифицированных ЛС для связывания свободного формальдегида при синтезе лигнокарбамидных смол.

В соответствии с технологическим режимом получения смолы КФ-МТ-15 на заключительной стадии синтеза вводят карбамид в количестве 30% от его общего количества. Предварительные испытания показали целесообразность использования модифицированных лигносульфонатов на указанной стадии синтеза при замене на ЛС 50 или 100% дополнительной порции карбамида. Содержание свободного формальдегида в полупродукте карбамидной смолы после стадии вакуумирования обычно составляет от 1,5 до 3,0%, и вводимые лигносульфонаты должны обладать способностью связывать данное количество формальдегида. Поэтому для каждого вида лигносульфонатов были разработаны условия модификации, включающие обработку гидроксидом натрия с последующим гидроксиметилированием, которое проводится при определенном недостатке формальдегида, с тем, чтобы модифицированные ЛС могли взаимодействовать с формальдегидом на заключительной стадии синтеза лигнокарбамидного связующего (табл. 2).

Таблица 2

Условия модификации лигносульфонатов

Вид ЛС	рН раствора ЛС	Количество введенного CH_2O , %	Условия проведения гидроксиметилирования ЛС	
			Температура, °С	Продолжительность, мин
ЛС _{Na}	10	6,5	80	15
ЛС _{NH₄}	10	12,0	65	15
ЛС _{Ca-Na}	10	6,5	95	10

Было установлено, что использование гидроксиметилированных ЛС различного варочного основания более эффективно, чем применение ЛС, подвергнутых только щелочному гидролизу. В последнем случае удалось ввести только ЛС в количестве 25...50% от массы дополнительной порции карбамида. Лигносульфонаты на аммонийном и на кальций-натриевом основаниях при

введении в предконденсат в течение 10...15 мин заключительной стадии синтеза образовывали с карбамидом нерастворимый осадок. Эти лигносульфонаты после их гидроксиметилирования можно было использовать взамен всей дополнительной порции карбамида. Полученное связующее имело однородную консистенцию, устойчивую в течение длительного времени, хорошую клеящую способность к древесине и пониженное содержание свободного формальдегида. По основным технологическим свойствам синтезированное связующее соответствовало требованиям действующего стандарта, предъявляемым к карбамидным смолам для древесностружечных плит.

Библиографический список

1. Эльберт А.А., Коврижных А.П., Хотилович П.А. Использование лигносульфонатов в производстве древесностружечных плит // Изв. вузов. Лесной журнал. 1990. № 3. С. 89-95.

2. Optimization of reaction conditions in the synthesis of lignophenolic resins\ Vasiliu-Oprea C., Petrovan S., Nicolescu J., Conclantinescu A. \ Cellul. Chem. and Technol. 1988. 22, №4. P. 431-442.

3. Aula C., Nimz H.H. Die Verwendung von Ablaugenlignin bei der Herstellung von Holzwerkstoffen\ Holz als Roh- und Werkstoff. 1984. 42, № 11. S. 415-419.

УДК 674.815-41

А. А. Эльберт, П. П. Коврижных, Н. И. Предкина
(С.-Петербургская лесотехническая академия)

ЛИГНОКАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

Приведены результаты испытаний физико-химических свойств лигнокарбамидной смолы на основе карбамида и формальдегида и модифицированных лигносульфонатов различных варочных