

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 марочных

оснований. Предварительное гидроксиметилирование лигносульфонатов в щелочной среде позволяет полностью заменить ими карбамид, введенный на заключительной стадии синтеза карбамидной смолы. Древесностружечные плиты на основе синтезированного связующего имеют пониженную токсичность и по физико-механическим свойствам удовлетворяют требованиям действующего стандарта.

Возросшая потребность в разнообразных древесностружечных плитах для изготовления мебели и в строительстве стимулирует активный поиск возможностей расширения сырьевой базы полимерных связующих. Ужесточение санитарно-гигиенических требований к ДСП вызывает необходимость разработки эффективных связующих без значительного увеличения их себестоимости.

Лигносульфонаты в составе карбамидных связующих заменяют часть карбамидной смолы как после модификации, так и в исходном состоянии [1]. При введении модифицированных ЛС достигаются необходимые прочность и водостойкость плит, но сохраняется проблема получения ДСП класса эмиссии E1, т.е. с эмиссией формальдегида менее 10 мг/100 г плиты. Неоднократно были сделаны попытки использовать лигнины при синтезе карбамидных смол [2], но практического применения разработки не нашли главным образом из-за невысоких физико-химических свойств смол. В то же время технические лигнины и их производные вступают в реакцию с формальдегидом и способны образовывать полимеры по типу фенольных смол [3,4]. Поэтому чаще лигнины используют для замены части фенола при синтезе фенолоформальдегидных смол.

На кафедре древесных пластиков и плит С.-Петербургской лесотехнической академии разработан способ модификации лигносульфонатов для использования при синтезе лигнокарбамидного связующего для древесностружечных плит пониженной токсичности. С этой целью лигносульфонаты подвергали гидроксиметилированию в щелочной среде с учетом особенностей ЛС различных варочных оснований и реакционной способности ЛС по отношению к формальдегиду.

Модифицированные лигносульфонаты вводили в карбамидо-

формальдегидный конденсат взамен части карбамида или замещали его полностью на заключительной стадии синтеза связующего. Процесс проводили в условиях, соответствующих технологическому регламенту для смолы КФ-МТ-15 (ТУ 6-06-12-88).

Свойства синтезированного лигнокарбамидного связующего приведены в табл.1. Испытания были проведены в соответствии с ГОСТ 14231-78 "Смолы карбамидоформальдегидные". Степень отверждения определяли по количеству водорастворимых веществ в отвержденных образцах лигнокарбамидного связующего [5]. О клеящих свойствах синтезированных смол судили по величине предела прочности при сдвиге образцов фанеры, склеенных внахлест.

Проведенные исследования показали, что по сравнению с контрольной смолой модифицированные лигносульфонаты, предварительно подвергнутые гидроксиметилированию и введенные на заключительной стадии синтеза связующего, не снижают скорость и степень отверждения полимера (табл.1). Разработанный способ модификации позволяет использовать лигносульфонаты практически любых варочных оснований. Лигносульфонаты, подвергнутые только щелочному гидролизу, замедляют процесс поликонденсации связующего.

Положительное влияние гидроксиметилирования ЛС может быть связано с тем, что взаимодействие формальдегида с лигносульфонатами происходит главным образом с участием незамещенных атомов водорода в реакционных положениях бензольного кольца с образованием метилольных производных, которые в дальнейшем обеспечивают образование поперечных связей в структуре модифицированных ЛС [6,7]. Кроме того, лигносульфонаты образуют интерполимерные комплексы с карбамидными смолами при непосредственном участии реакционноспособных заместителей в бензольном кольце ЛС [8]. Поэтому предварительное гидроксиметилирование лигносульфонатов создает лучшие условия для получения эффективного связующего на основе полимеров различной химической природы. В результате полученное лигнокарбамидное связующее отличается более высокой клеящей способностью к древесине по сравнению с контрольной смолой и проч-

Таблица I
Физико-химические свойства лигнокарбамидного связующего

Вид модифицированных ЛС	Количество ЛС, % от массы дополнительной порции карбамида	Содержание сухого остатка связующего, %	рН связующего	Условная вязкость по ВЗ-4, с	Время желирования		Массовая доля, %		Количество веществ, растворимых в воде, %	Предел прочности при сдвиге, МПа	
					при 100°С, с	при 20°С, с	свободного формальдегида	метилдольных групп			
МЛС ₄ НН ₄	50	61,8	8,6	40	62	более 24	0,16	20,9	18,1	5,6	
	100	59,6	8,8	38	70		0,21	14,9	20,3	5,7	
МЛС ₄ Na	50	62,4	6,9	38	62	более 24	0,20	20,1	17,6	5,9	
	100	61,2	7,6	36	73		0,23	17,4	19,1	5,5	
МЛС ₄ Ca Na	50	65,5	10,1	44	65	более 24	0,22	20,1	17,0	4,0	
	100	61,5	9,3	66	70		0,30	16,4	18,3	5,2	
ЛС ₄ Na (рН=10), не обработанный формальдегидом	50	62,8	10,0	46	105	более 24	0,31	11,3	21,5	3,2	
Контрольная смола	-	64,8	7,4	49	61	бол.	8	0,20	22,5	18,6	3,4

1 ЛС обрабатывали 10%-м раствором гидроксида натрия и проводили гидрокси-метилирование в выбранном режиме.

2 Образцы связующего предварительно были отверждены в течение 5 мин при 100°С.
3 Образцы данеры были получены горячим прессованием при 120°С в течение 10 мин при удельном расходе связующего 30 г/м.

ность при сдвиге образцов фанеры возрастает в 1,5...1,7 раза. Содержание свободного формальдегида в лигнокарбамидных смолах было практически на уровне его содержания в контрольной смоле КФ-МТ-15.

Древесностружечные плиты были изготовлены на лабораторном оборудовании из древесины березы. Расход связующего, %, по слоям (наружные:внутренний) составил 15:12. Условия прессования: температура 165-170⁰С, продолжительность 0,3 мин/мм, максимальное удельное давление 2,2 МПа.

Полученные результаты подтвердили эффективность применения разработанной композиции лигнокарбамидного связующего для производства древесностружечных плит. Помимо значительного экономического эффекта, достигается снижение токсичности древесностружечных плит до уровня класса эмиссии E1 при высоких значениях прочности и водостойкости материала (табл. 2).

Таким образом, лигнокарбамидное связующее, синтезируемое на основе карбамида, формальдегида и модифицированных лигносульфонатов, обеспечивает получение древесностружечных плит пониженной токсичности, которые по своим физико-механическим свойствам удовлетворяют требованиям действующего стандарта.

Библиографический список

1. Эльберт А.А., Коврижных Л.П., Хотилович П.А. Использование лигносульфонатов в производстве древесностружечных плит// Изв. вузов. Лесной журнал. 1990. № 3. С. 89-95.
2. Азаров В.И., Зайцева Г.В., Ковернинский И.Н. Модифицирование сульфатным лигнином карбамидоформальдегидного олигомера для применения в деревообработке// Химия древесины. 1988. № 4. С. 84-87.
3. Bera S.C., Pillai C.K., Satyandryana K.G. Lignin in spent liquor as a source of polymeric resin\ adhesive\ J. of Scientific and Industrial Research. 1985. № 11. P. 599-606.

Таблица 2
Свойства древесностружечных плит на основе лигнокарбамидного связующего

Вид модифицированных ЛС	Количество ЛС, % от массы допольнительной порции карбамида	Плотность плит, кг/м ³	Предел прочности, МПа		Набухание за 24 ч, %	Эмиссия формальдегида, мг/100 г
			при статическом изгибе	при растяжении перпендикулярно пласти		
МЛСНН ₄	50	740	21,8	0,36	18,0	7,1
	100	745	22,0	0,40	21,0	9,6
МЛСН ₄	50	750	21,5	0,36	19,0	14,6
	100	750	20,8	0,31	21,4	20,4
МЛСС ₄ -N ₄	50	746	22,5	0,36	17,2	13,4
	100	750	19,6	0,30	23,1	21,3
ЛСN ₄ негидрокси-метилированные	50	740	20,2	0,26	32,0	30,4
	-	740	19,6	0,35	20,0	25,5

Контроль КФ-МГ-15

I Применены гидрокси метилированные лигносульфонаты.
2 Эмиссию формальдегида определяли методом WКI (24 ч при 40°C).

4. Wotten A.L., Sellers T., Paridah Md. Tahir. Reaction of formaldehyde with lignin\ Forest Prod. J. 1988. № 6. P. 45-46.

5. Анализ конденсационных полимеров/ Калинина А.С., Моторина М.А., Никитина Н.И., Хачапуридзе Н.А.// М.: Химия, 1984. 296 с.

6. Lignosulfonate Polymerization - Effect of cross-linking agents\ Bialski A.M., Bradford H., Lavis N.G., Luthe C.E.\ J. of Appl. Polym. Science. 1986. 31. P. 1363-1372.

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

8. Крутько Н.П., Воробьева Е.В., Можейко Ф.Ф. Комплексообразование между лигносульфонатами и мочевиноформальдегидной смолой в водно-солевой среде// Журнал прикладной химии. 1988. 61, № 3. С. 592-595.

УДК 674.815

В. В. Васильев, Л. Н. Топорина, Е. Е. Комарова
(С.-Петербургская лесотехническая
академия)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ОГНЕСТОЙКОСТИ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

Исследована возможность повышения огнестойкости древесностружечных плит путем обработки древесных частиц растворами технических лигносульфонатов с антипиренами и без них. Использование технических лигносульфонатов позволило получить огнестойкие плиты с минимальным содержанием антипиренов.

Широкое применение древесностружечных плит при изготовлении мебели и в строительных конструкциях приводит к повышению пожарной опасности сооружений. Уменьшить или вообще устранить ее можно путем использования огнезащищенных плит.