

при этом остаточная прочность плит после 2 ч кипячения возрастает до 6,9 МПа, т.е. практически достигает требований, предъявляемых действующим стандартом к атмосферостойким древесностружечным плитам. Но необходимо отметить, что при совмещении меламинового конденсата с карбамидной смолой необходимо относительно высокое содержание меламина – не менее 30% от массы абсолютно сухого связующего. Поэтому следующим этапом исследований будет разработка композиции и условий синтеза меламинокарбамидных смол для нетоксичных атмосферостойких плит при минимальном возможном содержании меламина в синтезируемом связующем.

УДК 674.815-41

Н. И. Преденна, Л. П. Коврижных
(С.-Петербургская лесотехническая академия)

ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫЕ ПЛИТЫ НА ОСНОВЕ ЛИГНОКАРБАМИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

В статье приведены результаты исследований условий модификации лигносульфонатов различного варочного основания с целью использования при синтезе лигнокарбамидных смол. Установлено, что предварительное гидроксиметилирование лигносульфонатов позволяет использовать их вместо 30% карбамида. Полученное связующее позволяет получать прочные и водостойкие плиты пониженной токсичности.

С целью расширения сырьевой базы связующих для древесностружечных плит и снижения их себестоимости, а также повышения качества и уменьшения токсичности материала были разработаны композиция и условия синтеза лигнокарбамидоформальдегидных смол для древесностружечных плит.

Многочисленные попытки использовать различные лигносульфонаты при синтезе лигнокарбамидных смол были в основном неудачны. Основная проблема заключалась в проведении поликонденсации полимеров различной химической природы. В то же время хорошо известно, что лигнины в определенных условиях взаимодействуют с формальдегидом и аминоксоединениями [1, 2]. Ограничения накладываются условиями синтеза карбамидных смол, поэтому условия модификации ЛС и свойства конечного продукта модификации разрабатывали применительно к условиям синтеза карбамидоформальдегидной смолы КО-МТ-15.

С целью повышения реакционной способности лигносульфонатов различного варочного основания их подвергали гидролизу в мягких условиях (рН 5...10, температура 20...90°C, продолжи-

тельность 10...60 мин). Выбор величины pH лигносульфонатов при проведении реакции с формальдегидом объясняется тем, что именно в этом диапазоне отмечено наибольшее количество связанного формальдегида (рис. 1), которое определяли по разности между количеством введенного и остаточного формальдегида в реакционной системе методом потенциометрического титрования с гидроксиламином.

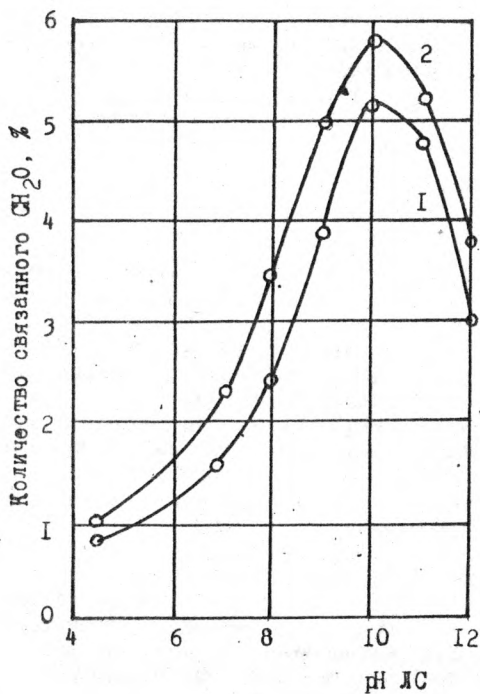


Рис. 1. Влияние pH раствора лигносульфонатов натрия на количество связанного формальдегида:
1 - ЛССа-Na; 2 - ЛСNa

Обработку формальдегидом (гидроксиметилирование) лигно-сульфонатов различного варочного основания проводили с целью повышения их реакционной способности при совместной поликонденсации с карбамидоформальдегидным конденсатом. Поэтому при выборе условий модификации ЛС учитывали необходимость сохранения их потенциальной возможности к дальнейшему взаимодействию с формальдегидом в процессе синтеза лигнокарбамидного связующего (табл. 1).

Таблица 1
Условия гидроксиметилирования лигносульфонатов

Вид ЛС (рН 10,5)	Количество введенного формальдегида, %	Температура реакции, °С	Продолжительность реакции, мин
ЛССа-Na	6	95	5
ЛСNa	10	80	5
ЛСNH ₄	15	60	15

При синтезе лигнокарбамидного связующего модифицированные лигносульфонаты вводили взамен всей или половины порции карбамида к полученному предконденсату смолы КФ-МТ-15 (ТУ 6-06-12-88), т.е. 30 или 15% от общей массы карбамида в рецепте смолы, и завершали конденсацию связующего при температуре 60...65°C в течение 40...60 мин.

Анализ физико-химических свойств синтезированных связующих показал, что все композиции с модифицированными лигносульфонатами имели необходимую скорость и степень отверждения, отличались хорошими клеящими свойствами, при этом жизнеспособность связующих превышала 20 ч (табл. 2). В качестве контроля использовали карбамидоформальдегидную смолу КФ-МТ-15 и лигнокарбамидную смолу с лигносульфонатами с рН 10 без последующего гидроксиметилирования. В последнем случае отмечено значительное увеличение времени желатинизации связующего - 105 с и снижение прочности склеивания (табл. 2). Это подтверждает более высокую эффективность введения модифицированных лигносульфонатов при поликонденсации с карбамидоформальдегидным конденсатом.

Сравнение дериватограмм связующих, синтезированных с гидроксиметилированными лигносульфонатами, и контрольной смолы показало, что процесс отверждения проходит в том же температурном интервале. Рассчитанная величина кажущейся энергии активации составила для композиции лигнокарбамидного связующего 42 кДж/моль, для контрольной смолы - 54 кДж/моль (рис. 2).

Таблица 2
Физико-химические свойства лигнокарбамидного связующего

Вид модифицированных ЛС	Количество ЛС, % от массы	Содержание сухого остатка связующего, %	pH связующего	Условная вязкость (ВЗ-4)	Время желатинизации, с		Содержание, %		Количество веществ, растворенных в воде, %	Предел прочности при сдвиге, МПа
					при 100°C	при 200°C	свободного CH ₂ O	группы CH ₂ OH		
МЛСNH ₄	50	61,8	8,6	40	62	20	0,16	20,9	18,1	5,6
	100	59,6	8,8	38	70	26	0,21	14,9	20,3	5,7
МЛСNa	50	62,4	6,9	38	62	21	0,20	20,1	17,6	5,9
	100	61,2	7,6	36	74	24	0,23	17,4	19,1	5,5
МЛСCa-Na	50	65,5	10,1	44	65	22	0,22	20,1	17,0	5,0
	100	61,5	9,3	46	70	25	0,30	16,4	18,3	5,2
ЛСNa (pH 10), не обработанный формальдегидом	50	62,8	10,0	46	105	30	0,31	11,3	21,5	3,2
КФ-МТ-15	-	64,8	7,5	49	64	9	0,22	23,6	18,6	3,4

* Лигносульфонаты обрабатывали 10%-ным раствором гидроксида натрия и проводили гидроксиметилирование в выbranном режиме.
 ** Образцы связующего были отверждены в течение 5 мин при 100°C.
 *** Полоски фанеры клеены в прессе при 120°C в течение 10 мин при удельном расходе связующего 30 г/м².

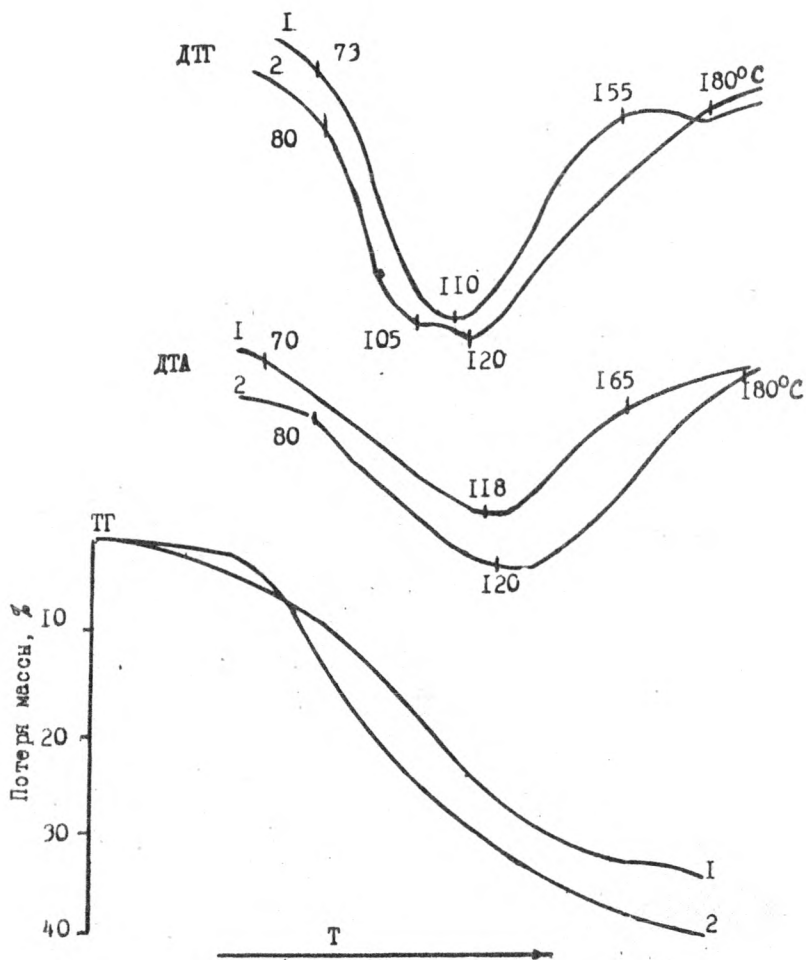


Рис. 2. Дериватограммы связующих: 1 - карбамидоформальдегидная смола КФ-МТ-15; 2 - лигнокарбамидное связующее, содержащее гидроксиметилированные лигносульфонаты натрия взамен 100% дополнительной порции карбамида при синтезе ЛКФС

Электронный архив УГЛТУ

Условия снятия дериватограмм: навеска 150 мг, скорость нагрева 5°/мин, чувствительность ДТГ и ДТА 1/5, эталон – Al₂O₃, среда – воздух.

На основе синтезированных лигнокарбаминоформальдегидных смол были изготовлены древесностружечные плиты. Условия изготовления плит: температура прессования 165±5°С, максимальное удельное давление 2,0 МПа, продолжительность прессования 0,3 мин/мм.

Испытания древесностружечных плит показали (табл. 3), что использование композиции лигнокарбамидного связующего с лигносульфонатами на аммонийном основании (ЛСNH₄), обработанными формальдегидом по выбранному режиму, обеспечивает плитам помимо необходимых значений прочности и водостойкости, снижение токсичности до уровня класса эмиссии E1.

Таблица 3
Физико-механические свойства ДСтП на основе лигнокарбамидного связующего

Показатели свойств ДСтП	Вид модифицированных ЛС			Плиты с ЛСNa (рН 10, не обработанные CH ₂ O)	Контрольная смола КФ-МТ-15
	ЛСNH ₄	ЛСNa	ЛССа-Na		
Плотность плит, кг/м ³	<u>740</u> 745	<u>750</u> 750	<u>740</u> 750	740	746
Предел прочности, МПа:					
при статическом изгибе	<u>21,8</u> 22,0	<u>21,5</u> 20,8	<u>21,6</u> 19,6	20,2	19,6
при растяжении перпендикулярно пласти	<u>0,36</u> 0,40	<u>0,36</u> 0,31	<u>0,38</u> 0,30	0,26	0,33
Разбухание за 24 ч, %	<u>18,0</u> 21,0	<u>19,0</u> 21,4	<u>17,4</u> 23,1	32,0	20,0
Эмиссия формальдегида, мг/100 г плиты	<u>7,1</u> 9,6	<u>14,6</u> 20,0	<u>13,4</u> 19,3	30,4	15,4

* В числителе – значения показателей для плит со связующим, содержащим 50% МЛС, в знаменателе – 100% МЛС от массы дополнительной порции карбамида.

Для композиций с модифицированными лигносульфонатами натриевого и кальций-натриевого оснований также отмечено снижение эмиссии формальдегида. Применение негидроксиметилированных лигносульфонатов ухудшило значения прочности и водостой-

кости ДСП, при этом токсичность материала возросла до 30,4 мг/100 г плиты.

Приведенные результаты исследований позволяют сделать вывод, что лигнокарбамидное связующее, синтезированное на основе карбамида, формальдегида и модифицированных лигносульфонатов, обеспечивает получение древесностружечных плит пониженной токсичности с показателями прочности и водостойкости, удовлетворяющими требованиям действующего стандарта. При этом не требуется изменения режима получения древесностружечных плит.

Литература

1. Bialski A.M., Bradfokd H., Lewis W.G., Iuthe C.E. Lignosulfonate Polymerization—Effect of Cross-linking Agents// J. of Polymer Sci.—1986,—№31.— С. 1363—1372.

2. Крутько Н.П., Шуляковская О.В., Можейко Ф.Ф. Коллоидно-химические свойства лигносульфонатов, модифицированных азотсодержащими соединениями// Химия древесины.—1988,—№6.—С. 79—82.

УДК 674.815—41

Н. И. Коршунова, С. В. Крохун

(Уральская государственная лесотехническая академия)

МОДИФИКАЦИЯ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ ФЕНОЛСОДЕРЖАЩИМИ КОМПОНЕНТАМИ

Показана возможность модификации карбамидоформальдегидных смол в процессе синтеза фенолсодержащими надсмольными водами. При этом получают смолы с пониженной токсичностью и временем желатинизации, повышенной реакционной способностью и термогидролитической устойчивостью. Одновременно происходит обесфеноливание надсмольных вод. Древесностружечные плиты на основе модифицированных смол по токсичности относятся к классу Е2.

Карбамидоформальдегидные смолы (КФС), применяемые в качестве связующих и клеев в производстве древесных плитных материалов, наряду с ценными свойствами имеют и существенные недостатки: высокую токсичность, низкую термическую и гидролитическую устойчивость после отверждения. Поэтому актуальной остается проблема получения новых КФС с улучшенными свойствами, которая решается в двух направлениях: модификацией промышленных КФС и синтезом карбамидоформальдегидных олигомеров пу-