

Электронный архив УГЛТУ

Министерство высшего и среднего специального
образования РСФСР

Уральский ордена Трудового Красного Знамени
лесотехнический институт им. Ленинского комсомола

ТЕХНОЛОГИЯ ДРЕВЕСНЫХ ПЛИТ И ПЛАСТИКОВ

Межвузовский сборник

Свердловск 1986

Электронный архив УГЛТУ

УДК 674.8

Технология древесных плит и пластиков. Межвузовский сборник. Вып. XIII. Свердловск, изд. УПИ им.С.М.Кирова, УЛТИ им.Ленинского комсомола, 1986, 150 с.

Сборник содержит статьи научно-педагогических работников вузов. Материалы сборника посвящены теории и практике производства плит и пластиков из измельченной древесины. Особое внимание уделяется повышению качества выпускаемой продукции, снижению токсичности и получению плит и пластиков с повышенной водо-, огне-, биостойкостью.

Сборник представляет интерес для научных сотрудников, преподавателей, студентов вузов, научных сотрудников научно-исследовательских институтов и работников производстве.

Редакционная коллегия:

проф.А.А.Эльберт (ЛТА, отв. редактор), доц.В.М.Балакин (УЛТИ, зам.отв. редактора), доц.И.А.Вахрушева (УЛТИ, отв. секретарь), доц.И.А.Гамова (ЛТА), доц.В.Г.Дедюхин (УЛТИ), доц.А.А.Леонович (ЛТА), доц.Л.М.Сосна (ЛТА)



Уральский ордена Трудового Красного
Знамени лесотехнический институт
им.Ленинского комсомола, 1986

УДК 674.049.002.61

И.О.Зиединьш, Э.В.Ожонов

(Институт химии древесины АН Латвийской ССР)

ТЕПЛОВАЯ АКТИВНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОЛИСТИРОЛОМ ДРЕВЕСИНЫ

Теплофизические свойства модифицированных древесных материалов в значительной мере определяют не только технологические режимы их получения, но и сферу их применения и условия эксплуатации, могут быть использованы для диагностики структуры и качественных показателей модифицированной древесины. Однако эти свойства до сих пор изучены мало: в технической литературе данные по тепловой активности модифицированной полистиролом древесины отсутствуют.

Тепловая активность - это комплексная теплофизическая характеристика материала, учитывающая теплопроводность, плотность и теплоемкость материала:

$$A = \sqrt{\lambda \rho c}, \quad (I)$$

где A - тепловая активность, $\text{Вт} \cdot \sqrt{\text{с}} / (\text{м}^2 \cdot \text{К})$; λ - коэффициент теплопроводности, $\text{Вт} / (\text{м} \cdot \text{К})$; ρ - плотность, $\text{кг} / \text{м}^3$; c - теплоемкость, $\text{Дж} / (\text{кг} \cdot \text{К})$.

Используемая для опытов модифицированная древесина была изготовлена по разработанным в лаборатории модификации древесины ИХД режимам и рецептуре. В качестве исходного материала были взяты заготовки березовой древесины размерами 65 x 50 x x 500 мм (соответственно в тангенциальном, радиальном и продольном направлениях волокон), которые пропитывались мономерным составом, содержащим 90% стирола, 10% триэтиленгликолевую диэфир метакриловой кислоты (ТГМ-3) и инициаторы полимеризации. Влажность древесины перед пропиткой была доведена до 7...8%; плотность при этом составляла 630 $\text{кг} / \text{м}^3$. Применялся следующий режим пропитки: предварительное вакуумирование пропитываемых заготовок в закрытом автоклаве в течение 30 мин и последующая выдержка их под уровнем пропиточной жидкости при давлении 0,2 МПа в течение 45 мин. В зависимости от того, какое разрежение в структуре древесины отдельных заготовок оставалось перед их помещением в пропиточную жидкость, получен материал с разной степенью пропитки. Полимеризация моно-

мерного состава в древесине была проведена путем термической обработки заготовок. Заготовки в потоке интенсивно циркулирующей по камере термообработки смеси газов, состоящей из азота и паров стирола, выдерживались 9 ч: при температуре 65°C – 5 ч и при 95°C – 4 ч. В результате были получены модифицированные полистиролом заготовки, имеющие разные привес полимера и плотность.

Натуральные и кодированные уровни плотности модифицированной древесины приведены в табл. I.

Таблица I

Натуральные и кодированные значения уровней плотности

Показатели	Значения плотностей		
	натуральные, X , кг/м ³	кодированные, x	
	диапазон значений	среднее значение	
Уровень плотности			
I	850...900	875	-1,5275
2	900...950	925	-1,0911
3	950...1000	975	-0,6546
4	1000...1050	1025	-0,2182
Основной	—	1050	0
5	1050...1100	1075	0,2182
6	1100...1150	1125	0,6546
7	1150...1200	1175	1,0911
8	1200...1250	1225	1,5275
Интервалы варьирования	—	50	0,4364

Матрица экспериментов и средние экспериментально полученные значения тепловой активности (\bar{y}_A) представлены в табл. 2, где приведены также данные для расчета значений коэффициентов уравнения.

Для аппроксимации изменения тепловой активности использована модель второго порядка:

$$\hat{y}_A = b_0 + b_1 x + b_{11} x^2, \quad (2)$$

где \hat{y}_A – тепловая активность, Вт√C/(м²·К); b_0, b_1, b_{11} – коэффициенты полинома; x – плотность модифицированной древесины.

Электронный архив УГЛТУ

Таблица 2

Матрица опытов и экспериментальные значения тепловой активности (\bar{y}_A)

Номер режима	x	$\frac{y_A}{\frac{\text{Вт}\sqrt{C}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}}$	Множители для коэффициентов		
			b_0	b_1	b_{11}
1	-1,5275	524	-0,0935	-0,1909	0,2185
2	-1,0911	558	0,0938	-0,1364	0,0312
3	-0,6546	572	0,2186	-0,0818	-0,0936
4	-0,2182	585	0,2811	-0,0273	-0,1561
5	0,2182	611	0,2811	0,0273	-0,1561
6	0,6546	643	0,2186	0,0818	-0,0936
7	1,0911	685	0,0938	0,1364	0,0312
8	1,5275	731	-0,0935	0,1909	0,2185

Модель тепловой активности (\hat{y}_A) и результаты проверки значимости коэффициентов показаны в табл. 3.

Таблица 3

Модель тепловой активности и результаты проверки значимости коэффициентов

Коэффициент	b_i	$S b_i$	t
b_0	601,1	2,41	249,4
b_1	63,4	1,58	40,1
b_{11}	12,6	1,82	6,9
$t_{0,05}(24) = 2,06$			

Модель тепловой активности в натуральной форме:

$$A = 1078,3 - 1,4623 \rho + 9,5984 \cdot 10^{-4} \rho^2, \quad (3)$$

где A - тепловая активность, $\text{Вт}\sqrt{C}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$; ρ - плотность модифицированной древесины, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Необходимо отметить, что модель в кодированной форме (см. табл. 3) описывает изменения тепловой активности не только в зависимости от плотности модифицированной древесины, но и в зависимости от любых других факторов, которые имеют непосредственную линейную связь с плотностью материала, например, от объемных концентраций компонентов материала - полистирола и воздуха. Эти

и другие параметры, характеризующие различные концентрации компонентов в материале, приведены в табл. 4.

Для характеристики изменения тепловой активности от объемной концентрации полистирола ($V_{\text{пс}}$) в материале при помощи модели в кодированной форме (см. табл. 3) получена следующая зависимость в натуральной форме:

$$A = 537,8 - 267,2 V_{\text{пс}} + 1084,6 V_{\text{пс}}^2 \quad (4)$$

Экспериментальные и рассчитанные значения тепловой активности показаны на рисунке. Как видно, тепловая активность модифицированной полистиролом древесины находится в прямой зависимости от плотности материала: чем больше объемная концентрация полистирола в древесине или чем меньше объемная концентрация воздуха в материале, тем больше тепловая активность. Коэффициент корреляции между плотностью материала, объемными концентрациями полистирола и воздуха, с одной стороны, и тепловой активностью, с другой, равен 0,97.

Нами рассчитана тепловая активность модифицированной полистиролом древесины также при помощи методов обобщенной проводимости в зависимости от объемных концентраций полистирола и воздуха. Результаты расчетов показаны на рисунке (кривая 2). Как видно, совпадение расчетных и экспериментальных значений удовлетворительное.

Возрастание тепловой активности с увеличением объемного содержания полистирола в материале подтверждает, что полистирол в древесине находится в полостях клеток, занимая там место воздуха. Тепловая активность полистирола примерно в 70 раз больше тепловой активности воздуха. Нижний участок кривой 2 (при $\rho = 630 \text{ кг/м}^3$) отсекает на оси ординат отрезок, равный величине тепловой активности натуральной древесины березы (влажность 7%); верхний участок кривой (при $\rho = 1241 \text{ кг/м}^3$) дает возможность оценить тепловую активность модифицированной древесины, когда объемная концентрация воздуха в материале равна 0. Тепловая активность в результате введения в древесину полистирола возрастает почти линейно (кривая 2) на $245 \text{ Вт } \sqrt{\text{с}} / (\text{м}^2 \cdot \text{К})$, или в 1,5 раза.

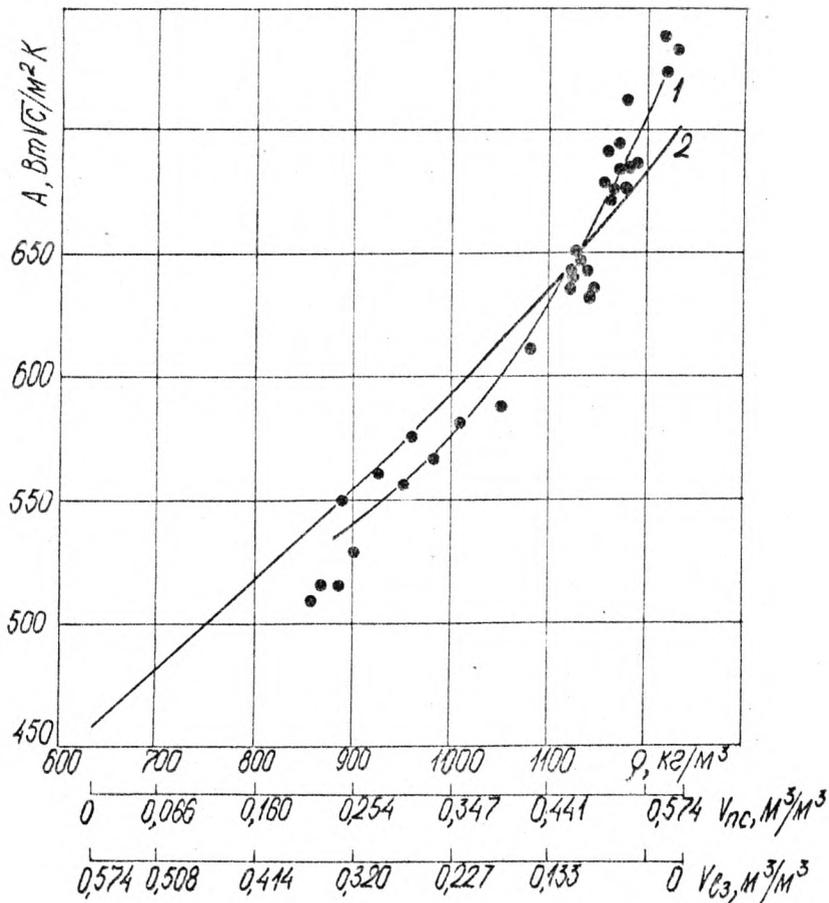
Из полученных и проанализированных результатов следует, что объемные концентрации полистирола и воздуха в модифицированной древесине, а также ее плотность могут быть предсказаны

Таблица 4

Содержание и концентрация компонентов модифицированной полистирольной древесины в материале

Плотность модифицированной древесины ρ кг/м ³	Весовые содержания в единице объема материала, кг/м ³	Полистирол	Вода	Водосодержание в единице массы материала, кг/кг	Относительное содержание	V _{лс}	V _{воз}	V _{др}	V _в	V _{дв}
875		245		0,39	0,28	0,2300	0,3440			
925		295	41	0,47	0,32	0,2770	0,2970			
975	589	345		0,55	0,35	0,3239	0,2501			0,0410
1025		395		0,63	0,38	0,3709	0,2031			
1075		445		0,71	0,41	0,4178	0,1562			
1125		495		0,79	0,44	0,4648	0,1092			
1175		545		0,86	0,46	0,5117	0,0623			
1225		595		0,94	0,49	0,5587	0,0153			
1050		420		0,67	0,40	0,3944	0,1796			

Примечание. Средние значения исходной натуральной древесины березы: плотность - 630 кг/м³; влажность - 7%.



Зависимость тепловой активности от плотности модифицированной полистиролом древесины березы и объемных концентраций компонентов:
 1 - кривая построена по формуле (4); 2 - кривая построена при помощи методов обобщенной проводимости; ● - значения A , полученные из опыта

с достаточно высокой точностью, исходя из тепловой активности материала, определенной неразрушающим методом.

Выводы

1. С увеличением объемной концентрации полистирола в модифицированной древесине возрастает плотность материала и его тепловая активность. При помощи методов теории обобщенной проводимости определено, что при увеличении объемной концентрации полистирола в материале от 0 до максимально возможной (57,4%) тепловая активность модифицированной древесины березы возрастает в 1,5 раза.
2. Установлена регрессионная зависимость между плотностью материала (ρ), объемными концентрациями полистирола и воздуха в нем ($V_{\text{по.}}$, $V_{\text{вз.}}$), с одной стороны, и тепловой активностью материала (A), с другой стороны.
3. Тесная связь между ρ , $V_{\text{по.}}$, $V_{\text{вз.}}$ и A (коэффициент корреляции равен 0,97) указывает на перспективность использования A для диагностики свойств и структурных элементов модифицированной полистиролом древесины.

УДК 678.6:541.127

А.А.Эльберт, Б.В.Рощаков,
Л.П.Коврижных, Т.Л.Грибова
(Ленинградская лесотехническая академия)

КИНЕТИКА ОТВЕРЖДЕНИЯ СВЯЗУЮЩЕГО НА ОСНОВЕ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ И ЛИГНОСУЛЬФОНАТА

В последнее время в производстве древесностружечных плит применяют связующее, в состав которого наряду с карбамидоформальдегидной смолой входят технические лигносульфонаты. Содержание лигносульфонатов в таком связующем при использовании в качестве катализатора отверждения хлористого аммония не превышает 5...10%. Дальнейшее увеличение количества лигносульфонатов приводит к замедлению процесса отверждения связующего и, как следствие, к снижению прочности и водостойкости плит [1].

Для увеличения скорости и степени отверждения совмещенного связующего в его состав в качестве катализатора вводили персульфат аммония, так как он увеличивает скорость отверждения карбамидоформальдегидных смол [2] и, взаимодействуя с

лигносульфоным комплексом как в кислой, так и в щелочной средах [3], может способствовать осуществлению совместной поликонденсации компонентов связующего. Проведенные в УГА им.

С.М.Кирова исследования показали, что применение персульфата аммония повышает реакционную способность лигносульфоната, благодаря чему его содержание в связующем может быть увеличено до 30%.

Цель настоящих исследований - изучение кинетики процесса отверждения связующего на основе карбамидоформальдегидной смолы и технических лигносульфонатов. Знание кинетики процесса отверждения позволит теоретически обосновать выбор состава связующего, обеспечивающего получение древесностружечных плит с высокими показателями физико-механических свойств и пониженной токсичностью.

Для приготовления совмещенного связующего использовали карбамидоформальдегидную смолу КФ-МТ 65-процентной концентрации и лигносульфонат на *Ca-Na* основании в виде 40-процентного раствора, имеющего pH 4,5. Перед смешиванием смолы с лигносульфонатом в последний вводили катализатор отверждения. Содержание лигносульфоната составляло 30% от массы связующего в пересчете на сухое вещество. Для изменения pH лигносульфоната использовали 10-процентный водный раствор *NaOH*. Приготовленные композиции связующего имели концентрацию 60%, вязкость 24 с по ВЗ-4.

Кинетику отверждения совмещенного связующего и карбамидоформальдегидной смолы исследовали по одновременному изменению количества метилольных групп и свободного формальдегида в процессе тепловой обработки при температуре 100°C. В качестве катализатора отверждения применяли персульфат аммония в количестве 2% от массы абсолютно сухого связующего, а также для сравнения хлористый аммоний. Сумму метилольных групп и свободного формальдегида определяли йодометрически [4], содержание свободного формальдегида - сульфитным методом [5] с использованием потенциометрического титрования.

Результаты экспериментов приведены на рис. 1, 3. Количество метилольных групп и свободного формальдегида как в карбамидоформальдегидной смоле, так и в совмещенном связующем снижается с увеличением продолжительности тепловой обработки, но при этом характер их изменения зависит от состава исследуемого связующего.

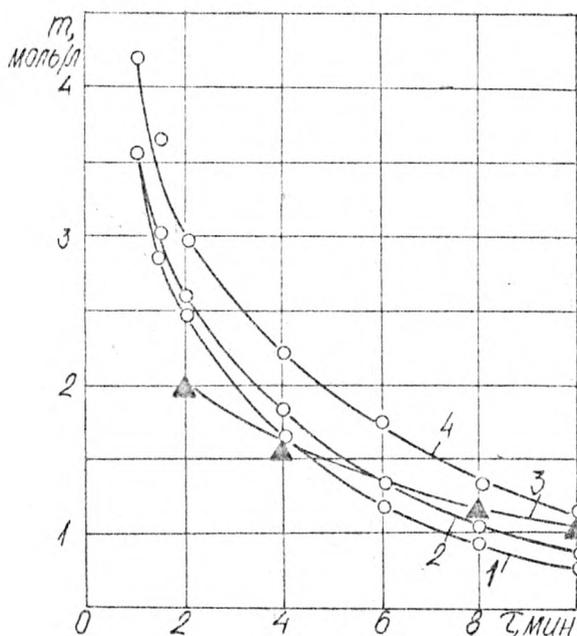


Рис.1. Кинетические кривые изменения количества метилольных групп m в зависимости от продолжительности обработки:

- 1 - 70% КФ-МГ + 30% ЛС (рН = 4,5) + 2% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$;
- 2 - 100% КФ-МГ + 2% NH_4Cl ;
- 3 - 70% КФ-МГ + 30% ЛС (рН = 4,5) + 2% NH_4Cl ;
- 4 - 70% КФ-МГ + 30% ЛС (рН = 6,0) + 2% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$;

На основании полученных экспериментальных данных определили порядок реакции и константы скорости изменения количества метилольных групп и свободного формальдегида в исследуемых связующих. Для этого, используя формулы для расчета констант скорости по первому и второму порядку, рассчитали значения $\ln(a/a-x)$ и $x/a(a-x)$, где a - начальная концентрация, $(a-x)$ - текущая концентрация, а затем построили графики их зависимости от продолжительности тепловой обработки (рис.2,4).

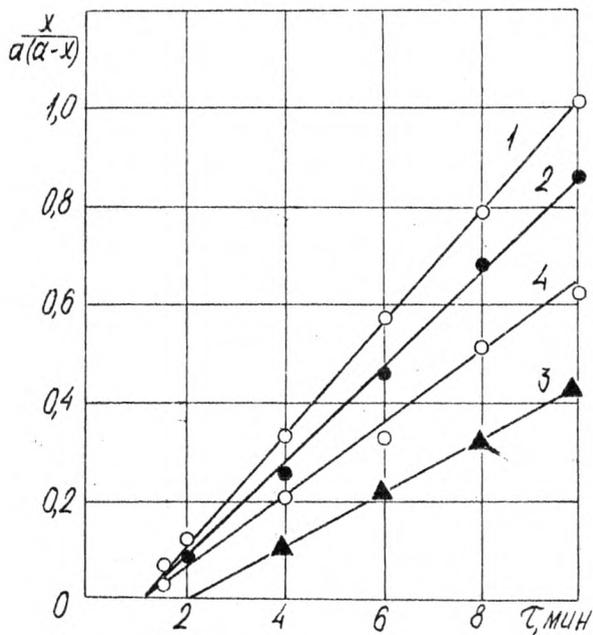


Рис. 2. Графическое определение порядка реакции и констант скорости изменения количества мегильных групп:

- 1 - 70% КФ-МГ + 30% ЛС (pH = 4,5) + 2% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
- 2 - 100% КФ-МГ + 2% NH_4Cl ;
- 3 - 70% КФ-МГ + 30% ЛС (pH = 4,5) + 2% NH_4Cl ;
- 4 - 70% КФ-МГ + 30% ЛС (pH = 6,0) + 2% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

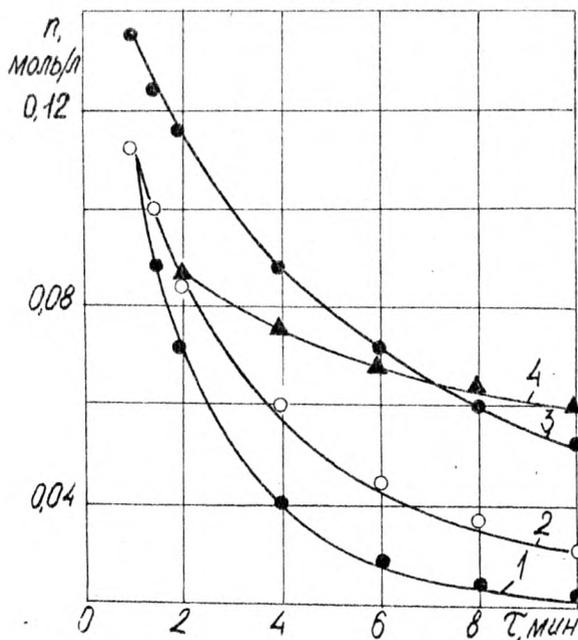


Рис. 3. Кинетические кривые изменения количества свободного формальдегида n в зависимости от продолжительности обработки:

- 1 - 70% КФ-МТ + 30% ЛС (рН = 6,0) + 2% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$;
 2 - 70% КФ-МТ + 30% ЛС (рН = 4,5) + 2% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$;
 3 - 100% КФ-МТ + 2% NH_4Cl ;
 4 - 70% КФ-МТ + 30% ЛС (рН = 4,5) + 2% NH_4Cl

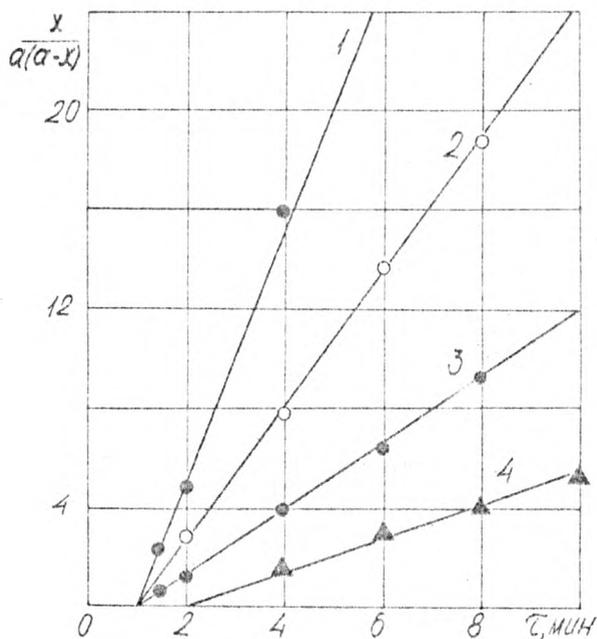


Рис.4. Графическое определение порядка реакции и констант скорости изменения количества свободного формальдегида:

- 1 - 70% КФ-МГ + 30% ЛС (рН = 6,0) + 2% $(NH_4)_2 S_2 O_8$;
- 2 - 70% КФ-МГ + 30% ЛС (рН = 4,5) + 2% $(NH_4)_2 S_2 O_8$;
- 3 - 100% КФ-МГ + 2% $NH_4 Ce$;
- 4 - 70% КФ-МГ + 30% ЛС (рН = 4,5) + 2% $NH_4 Ce$

Электронный архив УГЛТУ

Определение порядка реакции как по метилольным группам, так и по формальдегиду показало, что после одной минуты термообработки их изменение происходит по второму порядку. По наклону полученных прямых (см. рис. 2) определили константы скорости изменения метилольных групп и свободного формальдегида в изучаемых связующих (табл. I).

Таблица I
Константы скорости процесса отверждения

Состав связующего	Константа скорости $K \cdot 10^4$, л/(моль), рассчитанная по изменению	
	$-CH_2OH$	CH_2O
100% КФ-МТ + 2% NH_4Cl	0,16	2,2
70% КФ-МТ + 30% ЛС (рН = 4,5) + 2% NH_4Cl	0,09	1,1
70% КФ-МТ + 30% ЛС (рН = 4,5) + 2% $(NH_4)_2S_2O_8$	0,18	4,6
70% КФ-МТ + 30% ЛС (рН = 6,0) + 2% $(NH_4)_2S_2O_8$	0,12	8,3

Сравнение констант скорости (см. табл. I) показало, что применение хлористого аммония в качестве катализатора отверждения связующего, содержащего 70% карбамидной смолы и 30% лигносульфоната, неэффективно. Скорость реакции по метилольным группам и свободному формальдегиду в этом случае уменьшается в два раза по сравнению с карбамидоформальдегидной смолой. В то же время введение персульфата аммония в состав совмещенного связующего не только не снижает скорость реакции по метилольным группам, но и более чем в два раза увеличивает ее по свободному формальдегиду. Однако при использовании персульфата аммония связующее, содержащее 30% лигносульфоната с рН, равной 4,5, имеет жизнеспособность 3 ч, что затрудняет технологический процесс производства древесностружечных плит.

Для увеличения жизнеспособности совмещенного связующего рН раствора лигносульфоната перед смешиванием повысили до 6,0, благодаря чему жизнеспособность увеличилась до 8 ч; при этом время желатинизации составило 80 с. Изучение кинетики отверждения такого связующего показало, что скорость изменения мети-

лельных групп несколько снизилась, но в то же время резко возросла скорость уменьшения количества свободного формальдегида. Полученные результаты указывают на целесообразность использования связующего, в состав которого входит 30% лигносульфоната с рН, равной 6,0, так как незначительное снижение скорости изменения метилольных групп компенсируется увеличением жизнеспособности и резким снижением содержания свободного формальдегида в отвержденном связующем.

Изучение свойств древесностружечных плит, изготовленных на основе разработанного связующего (табл.2), показало, что его применение не снижает показателей физико-механических свойств по сравнению с показателями плит на основе карбамидоформальдегидной смолы, но при этом позволяет снизить их токсичность.

Таблица 2
Свойства древесностружечных плит

Состав связующего	Режим прессования		σ_{432} , МПа	σ_{\perp} , МПа	Н, %	W, %	СН ₂ O, мг/мл
	t, °C	t/мм					
70% КФ-МГ +	150	0,35	22,5	0,41	25,4	76,6	0,0034
+ 30% ЛС (рН =	150	0,40	26,0	0,41	23,6	75,8	0,0043
= 6,0) +	150	0,50	26,0	0,51	26,0	75,8	0,0165
+ 2% (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	140	0,40	23,8	0,40	22,8	76,1	0,0034
100% КФ-МГ +	150	0,35	21,8	0,40	22,7	76,3	0,0093
2% NH ₄ Сl							

Таким образом, проведенные исследования показали эффективность введения в состав связующего на основе карбамидоформальдегидной смолы 30% лигносульфоната при использовании в качестве катализатора отверждения персульфата аммония. Применение со вмещенного связующего позволяет сократить расход карбамидоформальдегидной смолы и получить древесностружечные плиты с пониженной токсичностью.

Литература

1. Доронин Ю.Г., Кондрагьев В.П., Герасимова В.П. Снижение расхода карбамидных связующих в производстве древесностружечных плит // Деревообрабатывающая промышленность, 1983. - № 3. - С.11-13.

2. Рошмаков Б.В., Эльберт А.А. Кинетика и механизм отверждения карбамидных смол в присутствии инициаторов свободно-радикального типа // Лесной журнал, 1982. - № 1. - С.97-103.
3. Лигнины / Под ред. К.В.Сарканена, К.Х.Людвига. - М.: Лесная промышленность, 1975. - С.365-366.
4. Кастерина Т.Н., Калинина Л.С. Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс. - М.: Гос.науч.-техн.изд-во хим.лит., 1963. - С.284.
5. Цвасман А.Б. Аналитический контроль в производстве карбамидных смол. - М.: Лесная промышленность, 1973. - С.134.

УДК 674.817-41

П.А.Хотилович, В.М.Гедьо
(Ленинградская лесотехническая академия)

ПОВЫШЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ СВЯЗУЮЩЕГО НА ОСНОВЕ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ ДЛЯ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

Применение в составах связующего модифицированных лигносульфонатов (МЛС) позволяет значительно уменьшить содержание карбамидоформальдегидной смолы в древесностружечных плитах [1]. Данные исследований проверены в промышленных условиях при изготовлении партии древесностружечных плит [2].

Модификация лигносульфонатов путем введения в лигносульфоновый комплекс ионов алюминия усложняет его структуру [3], а также приводит к снижению pH. Это объясняется тем, что ионы металла несут положительные заряды, которые притягивают к себе неподеленные электронные пары молекул воды. При взаимодействии молекулы воды с положительно заряженным ионом металла происходит поляризация связи O - H, и в результате молекула воды становится более кислотной, чем молекула воды в толще растворителя. Вследствие этого гидратированный ион металла обладает свойствами источника протонов.

При совмещении карбамидоформальдегидной смолы и модифицированных лигносульфонатов через 1,5...2 ч наблюдается увеличение вязкости связующего. В качестве веществ, замедляющих этот процесс, нами были использованы уротропин, карбамид, меламин и аммиачная вода [4].

Однако введение этих веществ, кроме последнего, приводило к значительному повышению времени желатинизации связующего. Поэтому дальнейшие исследования проводили при введении 25-процентного аммиачного раствора сначала в модифицированные лигносульфонаты, а затем в связующее, содержащее смолу и МЛС.

На рис. 1 представлены зависимости жизнеспособности связующего на основе смолы и модифицированных лигносульфонатов от pH МЛС. Повышение pH, как и следовало ожидать, приводит к увеличению жизнеспособности, величина которой, однако, остается ниже требуемого предела. В дальнейшем аммиачную воду вводили в связующее после со вмещения смолы и модифицированных лигносульфонатов.

Жизнеспособность связующего при различном отношении его компонентов к pH представлена на рис. 2. Как и раньше, с повышением pH связующего жизнеспособность его возрастает и при pH = 5 достигает 8...12 ч.

Одним из свойств, предъявляемых к связующему, является необходимое время желатинизации. На рис. 3 представлены зависимости времени желатинизации от pH связующего. С увеличением его pH пропорционально растет и время желатинизации. При pH = 5 для связующего, содержащего 70 мас. долей карбамидоформальдегидной смолы и 30 мас. долей МЛС, время желатинизации наименьшее и достигает 62 с, с повышением содержания МЛС в связующем до 40 мас. долей время желатинизации увеличивается.

Отверждение связующего на основе карбамидоформальдегидных смол происходит за счет протекания между цепями молекул химических реакций, сопровождающихся образованием метиленаэфирных и метилольных связей при взаимодействии метилольных групп, а также метилольных и амидных групп [5]. Изменение содержания метилольных групп для связующего, содержащего 70 мас. долей смолы и 30 мас. долей МЛС, в зависимости от продолжительности отверждения при различных pH представлено на рис. 4. Отверждение связующего проводили при температуре 100°C. С увеличением продолжительности термообработки количество метилольных групп в отвержденном связующем уменьшается и зависит от его pH.

Физико-механические свойства трехслойных древесностружечных плит с использованием в качестве связующего смолы и МЛС (таблица) изменяются в зависимости от pH связующего. При доведении связующего до pH = 5 наблюдаются повышение прочности плит на статический изгиб и растяжение перпендикулярно пласти.

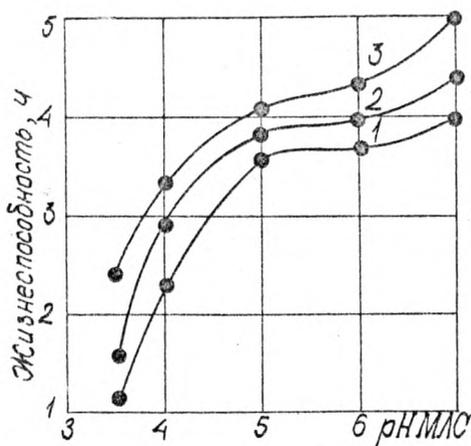


Рис.1. Зависимость жизнеспособности связующего от рН модифицированных лигносульфонатов при их содержании в связующем, мас.долей: I - 20; 2 - 30; 3 - 40

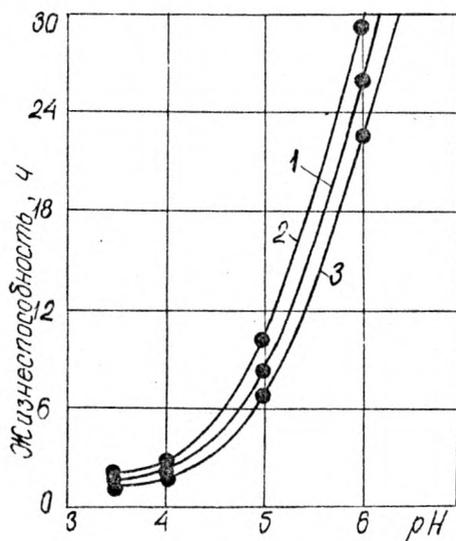


Рис.2. Зависимость жизнеспособности связующего от его рН при содержании модифицированных лигносульфонатов в связующем, мас.долей: I - 20; 2 - 30; 3 - 40

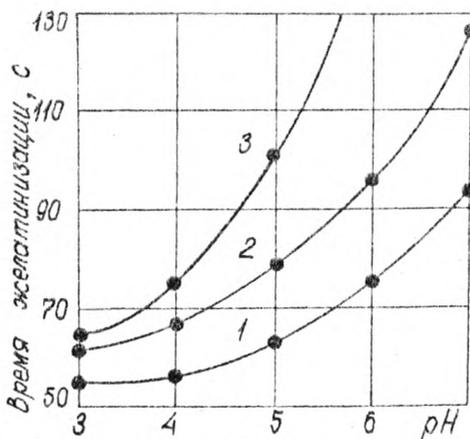


Рис. 3. Зависимость времени желатинизации связующего от его pH при содержании модифицированных лигносульфонатов в связующем, мас. долей: 1 - 20; 2 - 30; 3 - 40

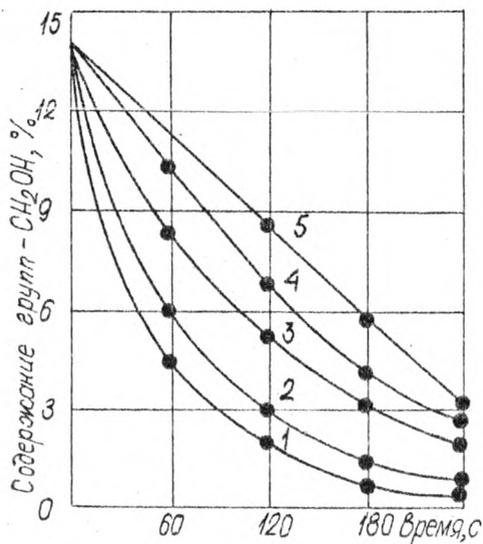


Рис. 4. Влияние времени термообработки связующего, содержащего 70 мас. долей смолы и 30 мас. долей модифицированных лигносульфонатов, на изменение метилольных групп ($T_{\text{обр}} = 100^{\circ}\text{C}$) при pH: 1 - 3,5; 2 - 4; 3 - 5; 4 - 6; 5 - 7

Электронный архив УГЛТУ

Физико-механические свойства трехслойных древесностружечных плит

Применяемое связующее	рН связа- ющего	Предел прочности, МПа		Набуха- ния, %
		при изгибе	при растяже- нии перпен- дикулярно плоскости	
Смола и МЛС при соот- ношении, мас. долей: в наружных слоях 80:20 во внутреннем слое 70:30	3	16,6	0,25	22,3
	4	17,0	0,28	20,0
	5	22,6	0,39	19,1
	6	18,2	0,26	24,3
	7	17,4	0,19	28,2

Значительное снижение механической прочности плит при рН = 7 объясняется недостаточным отверждением связующего, что подтверждается наличием метилольных групп в отвержденных образцах.

Таким образом, стабильность связующего на основе карба-мидоформальдегидной смолы и МЛС при сохранении основных его свойств достигается при рН = 5 введением 25-процентного раство-ра аммиачной воды.

Литература

1. А.с.1006458. СССР, МКИ с 0,8 L 97/02. Полимерная композиция/ А.А.Эльберт, П.А.Хотилович, С.А.Сапотницкий и др.(СССР) // Открытия. Изобретения. - 1983. - № 11. - С.139.
2. Использование модифицированных лигносульфонатов в произ-водстве древесностружечных плит /Эльберт А.А., Хотило-вич П.А., Штембах А.П. и др./ВНИПИЭЛеспром. Плиты и фане-ра. - 1984. - № 2. - С.14.
3. Хотилович П.А., Эльберт А.А., Сапотницкий С.А. Использо-вание лигносульфонатов с усложненной структурой в качестве связующего для древесных плит//Технология древесных плит и пластиков. - Свердловск, 1982. - С.97-103 (Междуз.об., вып. IX).
4. Темкина Р.З. Синтетические клеи в деревообработке. - М., 1971. - 286 с.
5. Эльберт А.А. Химическая технология древесностружечных плит. - М.: Лесная промышленность, 1984. - 224 с.

УДК 673.081.311

М.Э.Крогиус, Н.В.Липцев
(Ленинградская лесотехническая академия),

А.М.Казарновский, М.Н.Раскин
(НПО Гидролизпром)

ПОЛУЧЕНИЕ ЛИГНОДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ СУХИМ СПОСОБОМ

Вопрос использования гидролизного лигнина в качестве источника сырья для древесноволокнистых плит неоднократно поднимался с конца 40-х годов [1]. При мокром способе производства получаемые плиты имели более низкие прочностные свойства, чем требуют ГОСТ 4598-74 и применяемые технические условия [2]. Применение сложной специальной подготовки гидролизного лигнина (промывка и нейтрализация) даёт возможность получить древесноволокнистые плиты марки Т-400 при содержании его в композиции плиты не более 15% [3]. Для сухого способа производства плит ЛТА им.С.М.Кирова совместно с лабораторией химии лигнина ВНИИ-гидролиз показана принципиальная возможность использования до 40% гидролизного лигнина в композиции сырья с применением связующих веществ [4 - 9].

Статья посвящена отработке технологии получения древесноволокнистых плит сухим способом с использованием гидролизного лигнина. В ней рассматриваются результаты исследования влияния следующих технологических параметров производства на физико-механические свойства плит: количества и происхождения применяемого лигнина; гранулометрического состава лигнина; технологических условий прессования плит; вида и количества связующего вещества в плите.

Исследования проводились с использованием гидролизного лигнина, полученного на Ленинградском гидролизном заводе из сырья, содержащего 70% хвойной древесины, и на Кировском БХЗ, где перерабатывается преимущественно лиственная древесина. Лигнин подсушивался на воздухе до влажности 10...15%. Древесноволокнистая масса получена с Шекенинского завода ДВП. Режим прессования плит: 190°C, 6 МПа, 3 мин. Толщина плит - 3 мм, плотность - 1170±20 кг/м³. Сравнение используемых лигнинов по показателям полученных плит приведено в табл. I. Количество вводимого лигнина изменялось от 10 до 40% от массы плит. Связующие и гидрофобные вещества в плиты не вводились.

Электронный архив УГЛТУ

Таблица I

Физико-механические свойства лигнодревесно-волокнистых плит (ЛДВП)

Лигнин	Количество вводимого лигнина, %	Разрушающее напряжение при статическом изгибе, МПа	Водопоглощение, %	Набухание, %
Ленинградского гидролизного завода	0	48,8	112,1	128,2
	10	46,6	82,0	70,0
	20	42,6	53,4	48,3
	30	39,6	48,5	40,4
	40	29,1	36,0	29,1
Кировского биохимического завода	10	46,3	90,0	119,5
	20	40,8	80,1	95,7
	30	25,9	60,3	80,9
	40	15,9	50,4	65,6

Как видно из представленных в табл. I данных, замена части древесного волокна гидролизным лигнином в плитах приводит к снижению их прочности. По требованиям ГОСТ на прочность твердых плит Т-400 в отсутствие связующего необходимо вводить в композицию древесного сырья не более 20% лигнина. Наличие лигнина в плитах оказывает положительное влияние на показатели водостойкости. При введении лигнина в количестве 20% от массы плит показатели водопоглощения и набухания снижаются вдвое (см. табл. I). Использование в плитах гидролизного лигнина Ленинградского гидролизного завода по сравнению с лигнином Кировского биохимического завода приводит к меньшему снижению прочности с одновременным улучшением водостойкости. По-видимому, сказывается высокое содержание листовых пород в сырье Кировского биохимического завода. Последующие исследования проводились с использованием 20% лигнина Ленинградского гидролизного завода от массы плит.

В табл. 2 приведены показатели физико-механических свойств ЛДВП, полученных с введением лигнина разной крупности. Гранулометрический состав исходного лигнина следующий*:

* В числителе представлена ширина отверстий сит, мм, через которые частицы лигнина прошли при фракционировании, в знаменателе - ширина отверстий сит, на которых задержались.

фракции.....	0/1,0	1,0/0,75	0,75/0,5	0,5/0,25	0,25/0
масса					
лигнина, %...	20,0	18,9	23,9	17,9	19,3

Фракционирование лигнина проводили на зерноодривке, поставляемой ВНР. Диаметр сит - 200 мм, частота колебаний - 300 мин⁻¹. Влажность волокна при фракционировании - 8%, навеска - 100 г, время фракционирования - 10 мин. Лигнинная мука получена из опытной партии, выпущенной на Хорском гидролизном заводе. При фракционировании она полностью прошла через сито с шириной отверстий 0,25 мм.

Из данных, приведенных в табл.2, видно, что наилучшими физико-механическими свойствами обладают плиты с введенным сортированным лигнином (частицами, прошедшими через сито с шириной отверстий 1,0 мм). Наименьшая прочность наблюдалась у плит с добавлением лигнинной муки (29,2 МПа). При отсеивании только крупной фракции лигнина (около 15%) прочность получаемых плит возрастает на 20%. Поэтому в дальнейших исследованиях применяли только лигнин, отсортированный от крупной фракции.

Таблица 2

Физико-механические свойства плит

Характеристика лигнина	Разрушающее напряжение при статическом изгибе, МПа	Водопоглощение, %	Набухание, %
Исходный лигнин	33,6	53,0	48,1
Фракция лигнина:			
1,0/0	39,2	44,8	38,3
0,75/0	33,0	45,0	39,0
Лигнинная мука	29,2	48,2	42,3

На рис. 1 и 2 представлены результаты исследований влияния параметров прессования на качество получаемых лигнодревесно-волокнистых плит. Привязка осуществлялась по режиму, принятому на Нововятском КДП. Связующее (смола СВД-3014) вводилось в количестве 5% от массы плит. Время выдержки в прессе составляло 45 с/мм толщины плиты. Температура прессования - 160... 210°C и удельное давление - 5,0...6,5 МПа. Содержание лигнина - 20% от массы плит. Гидрофобизирующие добавки не вводились.

Максимальная прочность плит была достигнута при темпера-

туре прессования 170°C (рис. 1). При повышении температуры до 180°C прочность плит снизилась, однако при дальнейшем повышении до 210°C она снова начала монотонно возрастать. С повышением удельного давления прессования от 5,0 до 6,0 МПа наблюдалось повышение прочности плит. При давлении свыше 6,0 МПа скорость прессования замедлялась. Таким образом, для проведения дальнейших исследований по получению ЛДВП сухим способом можно рекомендовать параметры прессования: 170°C , 6...6,5 МПа.

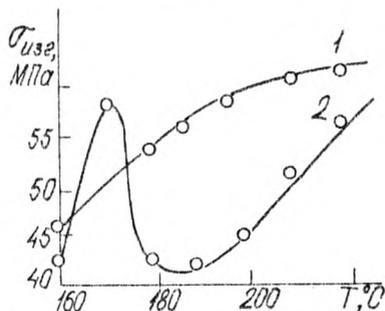


Рис. 1. Зависимость изменения прочности ЛДВП от температуры прессования:

1 - контрольная плита, 2 - плита с 20% лигнина

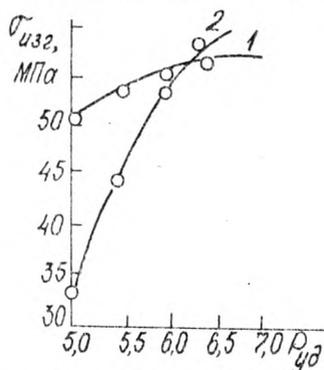


Рис. 2. Зависимость изменения прочности ЛДВП от давления прессования (температура прессования 170°C):

1 - контрольная плита, 2 - плита с 20% лигнина

Электронный архив УГЛТУ

Результаты проведенных исследований показывают, что при обработке рационального технологического режима можно получить лигнодревесноволокнистые плиты с высокими физико-механическими свойствами. Можно повысить содержание лигнина в плитах за счет допустимого снижения прочностных свойств. Дальнейшие исследования проведены при содержании лигнина в плитах до 30%.

В качестве связующих веществ были исследованы карбамидная (КФ-МГ) и фенольная (СФЖ-ЗОГ4) смолы. Их расход составлял 2...5% от массы плит. Контрольные плиты изготавливались без применения гидролизного лигнина по аналогичному режиму прессования (170°C; 6,0 МПа, 45 с/мм толщины плиты). Полученные результаты представлены в табл. 3

Таблица 3

Физико-механические свойства лигнодревесноволокнистых плит*

Количество вводимых добавок, %		Плотность, кг/м ³	Разрушающее напряжение при статическом изгибе, МПа	Водопоглощение, %	Набухание, %
гидролизного лигнина	смолы				
0	5	998	56,8/44,2	49,0/85,0	40,0/55,2
	4	998	52,1/42,4	52,4/95,2	44,8/65,1
	3	968/991	50,5/39,2	65,0/92,5	53,0/76,2
	2	950/990	35,6/30,2	74,8/92,5	75,0/76,2
20	5	II68/IO25	57,0/44,4	24,5/34,8	13,8/24,7
	4	II50/IO28	54,1/43,4	30,0/34,9	21,2/21,2
	3	III0/IO18	50,0/40,0	33,8/35,0	22,4/22,4
	2	III0/IO20	37,1/34,9	36,0/34,9	24,9/24,8
30	5	I295/II87	56,4/44,3	18,9/34,8	11,2/22,2
	4	II95/II20	54,5/43,1	21,9/33,1	18,2/23,8
	3	I214/II50	51,0/44,1	31,2/32,0	22,0/24,0
	2	II62/II35	36,6/33,4	32,8/30,9	24,0/25,4

* В числителе приведены данные для плит, изготовленных с применением фенолоформальдегидного связующего, в знаменателе - карбамидного связующего.

Как показывают приведенные в табл. 3 результаты, предпочтительнее применять смолу СФЖ-ЗОГ4, чем смолу КФ-МГ. При одинаковых прочностных показателях водостойкость плит выше на 25%. При минимальном содержании смолы (3%) плиты всех видов удовлетворя-

ют требованиям ГОСТ 4598-74 на плиты марки Т-400. Некоторое превышение показателей водопоглощения (более 30%) и набухания (более 20%) аннулируется при введении гидрофобных добавок. Однако и в этом виде плиты удовлетворяют принятым для сухого способа производства ТУ 14-444-79.

Увеличение содержания смолы ведет к росту механических показателей плит. Применение в качестве связующего вещества смолы СФЖ-30Г4 в количестве 4...5% от массы плит позволяет добиться выполнения требований ГОСТ 4598-74 на плиты Т-400 по всем показателям при замене до 30% древесного волокна гидролизным лигнином.

Наблюдается общая тенденция увеличения плотности плит с повышением содержания в них лигнина. Применение смолы СФЖ-30Г4 вызывает большее увеличение плотности плит, чем применение смолы КФ-МТ. У контрольных плит плотность практически одинакова при применении обеих смол, а при низком содержании смолы (менее 4%) у плит с карбамидной смолой она даже выше, что указывает на одинаковую степень взаимодействия смол с древесным волокном. Отмеченные различия могут указывать на большую степень взаимодействия смолы СФЖ-30Г4 с гидролизным лигнином [6-8].

Выводы

1. Подтверждена принципиальная возможность получения лигнодревесноволокнистых плит сухим способом. Плиты марки Т-400 могут быть изготовлены при введении до 30% от их массы гидролизного лигнина, полученного из сырья с преимущественным содержанием хвойных пород древесины. Применение гидролизного лигнина в производстве плит позволяет отказаться от введения гидрофобизирующих добавок.
2. Лучшие показатели физико-механических свойств древесноволокнистых плит достигаются при использовании фракции лигнина, прошедшей через сито с шириной отверстий 1 мм. Условиями прессования, при которых достигается наивысшая прочность твердых плит с лигнином, являются: 170°C; 6,0 МПа; 45 с/мм толщины плиты.
3. При производстве лигнодревесноволокнистых плит фенольная смола СФЖ-30Г4 предпочтительнее карбамидной по приросту прочности. Применение гидролизного лигнина в композиции плит позволяет снизить количество вводимой смолы до 2...3%

- при достижении требуемых показателей прочности и водостойкости для плит марки Т-400.
4. Введение в плиты гидролизного лигнина и увеличение содержания смолы, особенно СМЖ-3014, способствуют повышению плотности получаемых плит на 15...20%.

Литература

1. А.с.76179 СССР. Способ использования лигнина /А.В.Кудрявцев, Н.Э.Иковенко (СССР) //Открытия. Изобретения. - 1949. - № 4.
2. Сухановский С.И. Получение лигноволоконистых плит //Сб.трудов ВНИИГС. - М.: ГЛБИ, 1956. - Т.5. - С.123-126.
3. Бабина М.Д., Попова Г.И., Перескокова И.И. Об использовании гидролизного лигнина в составе для изготовления древесноволокнистых плит //Технология древесных плит и пластика в. - Свердловск, 1982. - С.155-160 (Межвуз. сб.).
4. Крогиус М.Э. Влияние измельчения лигнина на свойства лигно-древесных материалов //Технология древесных плит и пластика в. - Свердловск, 1982. - С.69-74 (Межвуз. сб.).
5. Использование гидролизного лигнина в производстве древесноволокнистых плит сухим способом /Гапон И.И., Дмитриев Г.М., Шижкина А.П. и др. - Свердловск, 1980. - С.34-44 (Межвуз. сб.).
6. Крогиус М.Э., Шижкина А.П., Эльберт А.А. - Применение гидролизного лигнина в производстве ДВП //Гез. докл. конф. комплексн. использ. лесн. ресурсов. - Архангельск: АЛТИ, 1979.
7. Изучение взаимодействия модифицированной карбамидной смолы и гидролизного лигнина /Крогиус М.Э., Охотина В.В., Казарновский А.М., Раскин М.Н. //Технология древесных плит и пластика в. - Свердловск, 1983. - С.46-49 (Межвуз. сб.).
8. Изучение взаимодействия гидролизного лигнина и фенолоформальдегидной смолы /Крогиус М.Э., Липцев Н.В., Бабинцева Л.А. и др. //Технология древесных плит и пластика в. - Свердловск, 1985. - С. 53-57 (Межвуз. сб.).
9. А.с.1089096 СССР, МКИ С 08 L 97/02. Антисептик /М.Э.Крогиус, Н.В.Липцев, А.А.Эльберт и др. (СССР) //Открытия. Изобретения. - 1984. - № 16. - С.77.

УДК 674.815-41:546.56

В.И.Корнеев

(Ленинградский технологический институт),

Л.Н.Яковлева, Т.Ю.Короткова

(НИИ "Гипроцемент"),

Г.И.Двойрина

(ШНИИ)

СИЛИКАТНАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ОГНЕЗАЩИТЫ ДРЕВЕСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Повышение огнезащитных свойств древесных материалов является одной из важнейших задач для многих отраслей народного хозяйства и особенно для строительства.

Полимерные материалы, используемые для декоративной отделки древесины или заменяющие ее в строительных конструкциях, в основном, не обладают огнезащитными свойствами или выделяют при горении токсичные продукты. Проблема создания огнезащитных композиций актуальна. Для предотвращения быстрого воспламенения древесины и снижения скорости распространения пламени по поверхности используют различные методы огнезащиты [1]: метод глубокой пропитки древесины под давлением; метод поверхностной защиты древесины от огня покрытиями; комплексный метод, сочетающий одновременно глубокую пропитку и нанесение на поверхность негорючих веществ.

К первому методу относится пропитка древесины специальными составами, содержащими негорючие или легко разлагающиеся под действием огня антипирены и выделяющими при этом газообразные продукты (CO_2 ; Cl_2 ; NH_3 и т.д.), которые и подавляют распространение пламени.

В качестве негорючих или препятствующих возгоранию веществ, используемых для пропитывающих составов, применяют мочевиноформальдегидные смолы, галогеносодержащие металлические соединения (ZnCl_2 , SbCl_2 и др.), соли аммония (NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Br), окислы металлов (ZnO , Sb_2O_3), соли фосфорной кислоты (NaH_2PO_4 , $\text{NaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), буру и жидкое стекло, кремнеорганические (этилсиликаты) и фосфорорганические соединения [1, 2].

К новым пропиточным составам можно отнести огнезащитный КМС, разработанный в ЛТА им.С.М.Кирова [3], который получают

Электронный архив УГЛТУ

ся конденсацией ортофосфорной кислоты и мочевины. В продукт конденсации после охлаждения добавляются мочевина и хлорид аммония. Для пропитки древесины рекомендуется 50-процентный раствор КМС. Разработанный состав может применяться для огнезащиты древесноволокнистых плит и декоративных бумажно-слоистых пластиков.

Сущность второго метода состоит в нанесении негорючих материалов с низкой теплопроводностью на поверхность древесины. Хорошими огнезащитными свойствами обладают вспучивающиеся покрытия [2]. Для их изготовления применяются поливинилацетатные эмульсии, поливинилхлоридные ластики, аминокальдегидные смолы, смеси кремнийорганических, эпоксидных и мочевиноформальдегидных смол и т.д.

Наряду с огнезащитными свойствами отмеченные составы и покрытия обладают рядом отрицательных факторов: токсичностью, обусловленной выделением ядовитых газов при горении (CO ; $BrNH_3$; P_2O_5), повышенной гигроскопичностью, снижением механической прочности и сроков службы материала.

Наиболее приемлемой и в практике широко используемой является поверхностная защита древесины от огня покрытиями, для чего применяются огнезащитные краски типа МФК, СКЛ, силикатные краски и т.д. В огнезащитный состав краски МФК входят мочевина, моноаммонийфосфат, дициандиамид, формалин и вода; состав СКЛ представляет собой смесь жидкого стекла, литогона и вермикулита, а в состав силикатной краски входит также жидкое стекло, мел, окись цинка или борат кальция и минеральные пигменты.

В ЛТИ им.Ленсовета совместно с НПО "Научтранпром" и Гипроцементом разработана эффективная огнезащитная композиция на основе силикатного связующего [4].

Силикатная композиция для изготовления покрытия включает растворимое калиевое (натриевое) стекло, двухкальциевый силикат, молотую слюду, каолин и аэросил, хлористый магний и фенолоформальдегидную смолу и имеет следующее соотношение компонентов, мас.ч.:

растворимое калиевое (натриевое) стекло.....	50...70
двухкальциевый силикат.....	1...10
молотая слюда.....	12...20
каолин.....	5...18

Электронный архив УГЛТУ

аэросил.....	2...7
хлористый магний.....	0,4...I
фенолоформальдегидная смола.....	0,6...3

Введение в состав композиции 20-процентного раствора хлористого магния в пределах 0,4...I мас.ч. позволяет повысить огнезащитные и частично адгезионные свойства покрытия.

Повышение огнезащитных свойств покрытия при введении хлористого магния связано с химическим взаимодействием магния с жидким стеклом, приводящим к образованию силикатов магния (Mg), обладающих высокой огнеупорностью и низкой теплопроводностью. Введение в состав композиции фенолоформальдегидной смолы в пределах 0,6...3 мас.ч. позволяет повысить адгезию покрытия к древесной основе. Повышение адгезионных свойств покрытия при введении смолы связано с увеличением химического сродства покрытия к древесной основе. При увеличении или уменьшении содержания перечисленных добавок в составе композиции эффект повышения огнезащитных и адгезионных свойств менее выражен. В качестве материала, содержащего двухкальциевый силикат, во всех случаях используют феррохромовый шлак с удельной поверхностью $3200 \text{ см}^2/\text{г}$. Химический состав феррохромового шлака следующий, %: $SiO_2 - 20$; $TiO_2 - 0,17$; $Al_2O_3 - 7$; $Cr_2O_3 - 2,0$; $FeO - I, II$; $MnO - 0,07$; $MgO - 8,07$; $SO_3 - 0,15$; $Na_2O - 0,16$; $K_2O - 0,1$; $Fe_2O_3 - 0,28$; $CaO - \text{остальное}$.

Для изготовления силикатной композиции берут 70% растворимого калиевого или натриевого стекла плотностью $1,2 \text{ г}/\text{см}^3$. Компоненты сухой пигментной части - молотую слюду (12%), каолин (5%), аэросил (2%), двухкальциевый силикат (10%) перетирают в ступке в течение 15 мин. Затем в жидкое стекло при интенсивном перемешивании вводят последовательно 0,4% 20-процентного раствора хлористого магния и 0,6% фенолоформальдегидной смолы. Полученную таким образом жидкую составляющую силикатной композиции добавляют в сухую часть. Затем массу перетирают и процеживают через сито № 0,25-0,30. Нанесение силикатной композиции на древесную основу осуществляли различными способами (кистью, валиком, краскораспылителем). Образцы с покрытиями подвергали испытаниям. Эффективность огнезащиты силикатных составов определяли по ГОСТ 1633-76. Адгезию измеряли по прочности на сдвиг на склеенных древесностружечных образцах по ГОСТ 18958-73. Водостойкость покрытий была определена визуаль-

Электронный архив УГЛТУ

ным осмотром покрытий после выдержки в воде при температуре 25⁰С в течение 24 ч. Прочность силикатной композиции составляла 20 МПа, жизнеспособность - 5 ч, адгезия к древесной основе - 2,5 МПа.

Для исследования силикатная композиция наносилась на образцы из древесины сосны и на древесностружечные плиты. Изучалось влияние различных факторов на эффективность огнезащиты. Экспериментальные данные по влиянию толщины покрытия на эффективность огнезащиты показали, что величина потери массы для различных толщин в диапазоне от 160 до 320 мкм меняется незначительно. В связи с этим для дальнейших сравнительных испытаний было выбрано покрытие толщиной 160...200 мкм. Для оценки эффективности огнезащитных свойств разработанного состава по сравнению с традиционными материалами были проведены дополнительные испытания. Результаты этих испытаний представлены в таблице.

Огнезащитные свойства традиционных составов
силикатной краски, СКЛ, КМС и нового силикатного огнезащитного состава

Огнезащитный состав	Вид материала	Потери массы по ГОСТ 1633-70, %	Классификация по горючести
СКЛ (лигитон, вермикулит, растворимое стекло)	Сосна	15	Трудновоспламеняющаяся
	Древесностружечная плита	12	
Силикатная краска (мел, окись цинка или борат кальция, калиевое растворимое стекло)	Сосна	15	Трудновоспламеняющаяся
	Древесностружечная плита	10	
Состав КМС (ортофосфорная кислота, мочевины, хлорид аммония)	Сосна	8,5	Трудногорючая
Разработанный состав	Сосна	2,35	Трудногорючая
	Древесностружечная плита	3,0	

Результаты испытаний показали (см.таблицу), что разработанное покрытие более эффективно, чем традиционно используемое для этой цели составы СКЛ, КМС, силикатные краски и др. Величина потери массы образца после испытаний составляет 2,35...3%, что в 3...4 раза ниже той же величины у известных составов. Древесина, изолируемая разработанным огнезащитным покрытием, переводится из группы трудно воспламеняющихся в группу трудно-

горючих материалов.

Степень сопротивляемости материала и композиций определяется индексом распространения пламени (\mathcal{J}) по поверхности. Все материалы подразделяются на сгораемые с медленным распространением пламени, где $\mathcal{J} < 20$, и на материалы с быстрым распространением пламени, $\mathcal{J} > 20$. Испытания теплоизоляционных и древесных материалов показали, что указанные покрытия не распространяют пламени, $\mathcal{J} = 0$.

Как следует из приведенных данных, разработанный состав позволяет получить эффективное огнезащитное покрытие на древесностружечной плите, а также на других древесных материалах с одновременным улучшением их показателей водопоглощения, разбухания и биостойкости. За счет образования защитной плотной поверхностной пленки в значительной степени снижается также токсичность готовых древесностружечных плит.

Литература

1. Швырев В.Г. Средства и способы огнезащиты строительных материалов. - М.: Стройиздат, 1973. - С.46.
2. Таубкин С.И., Калганова М.Н., Левитес Ф.А. Огнезащитные вспучивающиеся краски //Пожарная профилактика. - М.: Стройиздат, 1976. - С.40.
3. А.с.517491 СССР. Антипирен /А.А.Леонович, В.Ф.Киселев(СССР) //Открытия. Изобретения. - 1978. - № 6.
4. А.с.1077861 СССР, МКИ С 04 В 19/04. Силикатная композиция для изготовления покрытия /В.И.Корнеев, Л.А.Яковлева, В.Е.Морозова и др. (СССР) //Открытия. Изобретения. - 1984. - № 9. - С.55-56.

УДК 674.815-41:621.317

А.Б.Израелит, П.В.Бойцов, Т.Г.Бочарова
(Ленинградская лесотехническая академия)

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТЕЙ ПРИ ПРЕССОВАНИИ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

Одним из возможных дефектов древесностружечных плит является их неизбежная послойная неоднородность, возникающая вследствие пьезотермообработки. Настоящая статья посвящена установлению конкретных причин этой неоднородности и разработке закономерностей, позволяющих ее прогнозировать в зависимости от параметров технологических режимов пьезотермообработки.

Согласно экспериментальным данным [1] в процессе прессования древесных композиций температура растет по линейному закону и примерно через 2,5...3 мин достигает стабильного значения. В наружных слоях стабильные значения температур несколько выше, чем во внутренних (примерно на 20°C). Точка достижения постоянных значений температуры практически совпадает с максимальной плотностью пакета, которая также растет линейно. Это позволяет найти взаимосвязь ряда переменных факторов, характеризующих деформационную картину композиции при ее прессовании. При этом нагревание приводит к снижению сопротивления и жесткости композиции. Эти снижения характеризуются соответствующими термическими коэффициентами K_G , K_E , которые в соответствии с экспериментальными данными [2] аппроксимируются показательными функциями

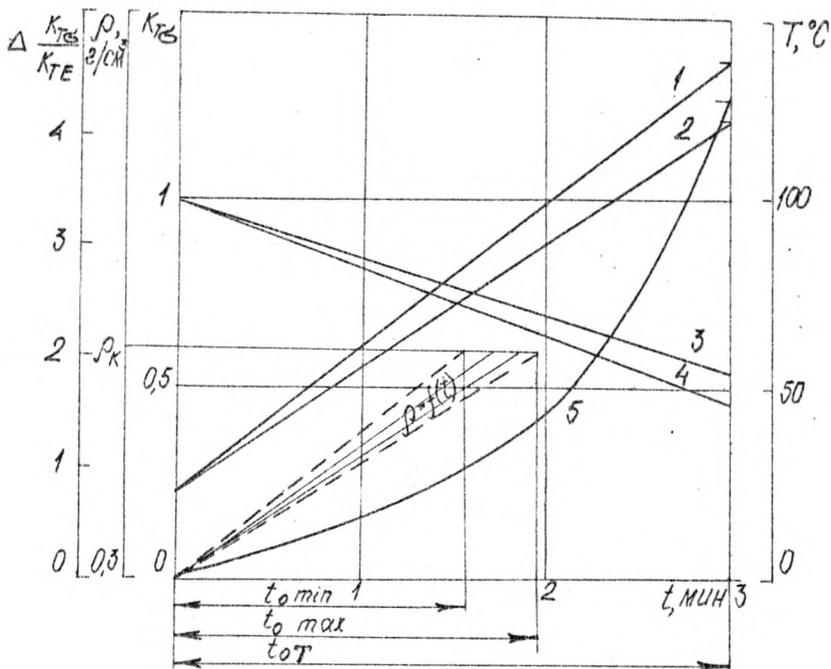
$$\sigma_T = \sigma_{20^\circ\text{C}} \cdot K_G = \sigma_{20^\circ\text{C}} \cdot e^{z_1(T-20)}; E_T = E_{20^\circ\text{C}} \cdot K_E = E_{20^\circ\text{C}} \cdot e^{z_2(T-20)}, \quad (1)$$

где $\sigma_{20^\circ\text{C}}$, $E_{20^\circ\text{C}}$, σ_T , E_T - сопротивление и жесткость композиции при комнатной температуре и температуре обработки T ,

$z_1 = -0,006$; $z_2 = -0,027$ - эмпирические показатели.

На рисунке приведены графики, определяющие характер изменения температур в наружных и внутренних слоях плиты, соответствующие этим температурам графики термических коэффициентов K_G , K_E и приращения деформационного коэффициента, т.е. отношения K_{TG}/K_{TE} для наружных слоев по сравнению с внутренними

$$\Delta \frac{K_{TG}}{K_{TE}} = \frac{K_{TG}}{K_{TE}} - \frac{K_{TG}}{K_{TE}} = e^{0,021(T_H-20)} - e^{0,021(T_B-20)}. \quad (2)$$



Закономерности изменения температуры, плотности и параметров деформирования в наружных и внутренних слоях древесностружечных плит:

- 1 - $T_{нар}$; 2 - $T_{вн}$; 3 - $T_{ТВвн}$; 4 - $K_{ТВнар}$;
 5 - $\Delta \frac{K_{TB}}{K_{TE}}$

Приращение деформационного коэффициента показывает, насколько интенсивнее накапливаются деформации в наружных слоях по сравнению с внутренними. Этим коэффициентом можно воспользоваться для объяснения неравномерной плотности плит по сечению за счет разности в остаточных деформациях наружных и внутренних слоев. При этом необходимо учитывать, что максимальная плотность достигается раньше полного прогрева пакета примерно по прошествии не более $1/2 \dots 2/3$ времени прессования (см. рисунок). Таким образом, при подсчете деформационных коэффициентов K_{TB}/K_{TE} следует учитывать не конечные температуры слоев, а фактические при достижении расчетной плотности.

Предположим в первом приближении, что плотности и темпе-

ратуры распределены по сечению прессуемого древесноклеевого пакета по линейному закону. Это позволяет в наиболее простой форме записать два условия, связывающие плотность внутренних ρ_B и наружных ρ_H слоев изделия. Первое условие соответствует сохранению массы изделия

$$\rho = \frac{\rho_H + \rho_B}{2}, \quad (3)$$

где ρ - средняя плотность.

Второе условие определяет среднее остаточное уплотнение как полусумму уплотнений в наружных и внутренних слоях. При этом предполагается, что интенсивность развития уплотнений пропорциональна соответствующим деформационным коэффициентам, зависящим от температуры [3], $K_{T\theta} / K_{TE} = e^{0,021(T-20)}$.

Условие взаимосвязи уплотнений имеет вид

$$\frac{K_{T\theta}}{K_{TE}} \cdot \varepsilon_{ост} = \frac{1}{2} \left(\frac{K_{T_H\theta}}{K_{T_H E}} \cdot \varepsilon_{ост_H} + \frac{K_{T_B\theta}}{K_{T_B E}} \cdot \varepsilon_{ост_B} \right). \quad (4)$$

Подставляя значения деформационных коэффициентов, приводим условие (4) к виду

$$e^{0,021(T-20)} \varepsilon_{ост} = \frac{1}{2} \left[e^{0,021(T_H-20)} \varepsilon_{ост_H} + e^{0,021(T_B-20)} \varepsilon_{ост_B} \right], \quad (5)$$

где $T_H, T_B, T = \frac{1}{2}(T_H + T_B)$ - температура в рассматриваемый момент в наружных и внутренних слоях и средняя температура соответственно.

Выразим остаточные уплотнения через плотности согласно введенным в [3] уравнениям

$$\varepsilon_{ост} = \left[\left(1 - \frac{\rho_0}{\rho} \right) \cdot \varepsilon_y \right] = \left[\left(1 - \frac{\rho_0}{\rho} \right) - \frac{\sigma_0 + \nu \rho}{a} \ln \frac{\rho}{\rho_0} - \frac{\nu}{a} (\rho - \rho_0) \right], \quad (6)$$

где $\sigma_0 = -0,63$ МПа, $\nu = 25,26$ МПа $\frac{см^3}{2}$; $a = 375$ МПа $\frac{см^3}{2}$ - эмпирические коэффициенты для древесноклеевой композиции.

В формуле (6) можно пренебречь вторым и третьим членами выражающими упругие компоненты деформации, так как они значительно меньше первого члена. После подстановки значений остаточных уплотнений в (5) получаем

$$e^{0,021(T-20)} \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho} \right) = \frac{1}{2} \left[e^{0,021(T_H-20)} \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho_H} \right) + e^{0,021(T_B-20)} \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho_B} \right) \right]. \quad (7)$$

Электронный архив УГЛТУ

Решая совместно уравнения (3) и (7) при известной средней плотности ρ и законе изменения температур в наружных и внутренних слоях пакета, можно определить динамику роста плотностей в любых частях пакета, а также конечные плотности слоев после пьезотермообработки. Решения выведенных уравнений при максимальном и минимальном времени стабилизации плотности (см. рисунок)

$t_{0min} = \frac{1}{2} t_{0T}$, $t_{0max} = \frac{2}{3} t_{0T}$ и средней расчетной плотности $\rho = 0,800 \text{ г/см}^3$ дали следующие распределения плотностей между внутренними и наружными слоями:

при t_{0min} $\rho_B = 0,660 \text{ г/см}^3$; $\rho_H = 0,940 \text{ г/см}^3$;
при t_{0max} $\rho_B = 0,620 \text{ г/см}^3$; $\rho_H = 0,930 \text{ г/см}^3$.

Полученные конкретные значения плотностей показывают, что увеличение разрыва между временем прогрева и временем достижения расчетной плотности приводит к более однородному распределению плотностей. Относительные расхождения в величинах плотностей при крайних значениях времен достижения расчетной плотности составляют в наружных слоях $\frac{0,930 - 0,940}{0,930} = 4,1\%$;

во внутренних слоях $\frac{0,660 - 0,620}{0,660} = 6,1\%$.

При значительной вариантности свойств стружки и зависимости этих свойств от фракционного состава такие расхождения следует признавать малыми. Поэтому можно утверждать, что возможные колебания во времени достижения расчетной плотности незначительно влияют на однородность получаемого изделия.

Найденные распределения плотностей соответствуют экспериментальным данным [4].

Выводы

1. Неоднородность плотности древесностружечных плит по сечению является следствием различия температур наружных и внутренних слоев прессуемого пакета при пьезотермообработке.
2. Выведенные зависимости позволяют прогнозировать распределение плотностей по сечению плиты.
3. Анализ полученных зависимостей позволяет наметить пути уменьшения неоднородности строения плит, что может быть достигнуто за счет интенсификации уплотнения пакета до достижения расчетной плотности при обеспечении максимально возможной равномерности его прогрева.

Электронный архив УГЛТУ

Литература

1. Шварцман Г.М. Производство древесностружечных плит. - М.: Лесная промышленность, 1977. - 312 с.
2. Уголев Б.Н. Деформативность древесины и напряжения при сушке. - М.: Лесная промышленность, 1971. - 174 с.
3. Израелит А.Б. Исследование путей оптимизации гнучо-клееных изделий из шпона и оборудования для их изготовления: Дис... д-ра техн.наук. - Л.: ЛТА, 1975. - 340 с.
4. Соснин М.И., Климова М.И. Физические основы прессования древесностружечных плит. - Новосибирск: Наука, 1981. - 193 с.

УДК 643.081.311

М.Э.Крогиус, Т.Ю.Чурбанова
(Ленинградская лесотехническая академия),

А.М.Казарновский, М.Н.Раскин
(НПО Гидролизпром)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА В ПРОИЗВОДСТВЕ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

В настоящее время многие предприятия по производству плит испытывают дефицит сырья. В то же время на предприятиях гидролизной промышленности по данным НПО Гидролизпром остается свыше 1 млн.т. в год (на АСВ) не утилизируемого гидролизного лигнина, который мог бы найти рациональное применение в производстве различных видов плит [1].

Вопросу рационального применения гидролизного лигнина посвящено большое количество научных работ [1-5]. Одним из возможных направлений крупнотоннажного использования гидролизного лигнина может быть его использование в различных видах плит [5-7].

Из литературных источников известно, что применение мелкодисперсного гидролизного лигнина в производстве древесностружечных плит вызывает большие технологические трудности и максимальное количество утилизируемого лигнина не превышает 6% от массы плиты [6-7]. В 1971 г. В.В.Арбузов предложил способ использования активированного аммиаком гидролизного лигнина в качестве наполнителя среднего слоя плиты, причем объем среднего

слоя достигал 90%, а количество вводимого гидролизного лигнина - 50% от массы среднего слоя [5]. Но этот способ имеет следующие недостатки: выделение аммиака в процессе прессования и сушки лигнина; необходимость создания специальных участков подготовки лигнина; завышенный расход смолы для среднего слоя плиты - 14%; потеря гидрофобизирующих свойств лигнина при обработке его аммиаком. Плиты, получаемые по вышеприведенному способу, обладают невысокими физико-механическими свойствами при высокой плотности плит (850 кг/м^3).

Целью настоящей работы является разработка технологии древесностружечных плит, содержащих гидролизный лигнин и удовлетворяющих требованиям ГОСТ, при плотности не более 700 кг/м^3 .

Ранее авторами был разработан метод подготовки гидролизного лигнина для использования его в производстве лигнодревесноволокнистых плит [8]. Из литературных источников известна повышенная склонность гидролизного лигнина лиственных пород древесины к образованию гранул при шнековой обработке [1]. Для исследований авторами был применен гидролизный лигнин Кировского и Киришского БХЗ, где по данным НПО Гидролизпром основным сырьем (70% и более) является древесина осины [3].

Подготовка гидролизного лигнина проводилась в пресс-файнере в одну ступень, давление сжатия, развиваемое шнеком, не превышало 1 МПа, скорость вращения тела шнека 11,5 об/мин, влажность гранул лигнина 30...35%. Гранулы подсушивались до влажности 15...20%, влажность станочной стружки - 6...8%. Затем из гранул гидролизного лигнина и стружки формовалась древесностружечная плита, в качестве связующего использовалась карбамидная смола марки КФ-МТ, разбавленная до 50-процентной концентрации, расход связующего - 10% от массы плиты. При изготовлении контрольных плит исключался ввод гидролизного лигнина.

Прессование проводилось на металлических поддонах. Температура прессования $180 \pm 5^\circ\text{C}$, удельное давление 2,2 МПа, выдержка плит в прессе 0,4 мин/мм. Влажность пакета перед прессованием не более 14%. При этих условиях плиты получались однородными по толщине и распределению частиц. Гидрофобные добавки при изготовлении плит не использовались. Физико-механические свойства плит, содержащих гидролизный лигнин, в зависимости от способа его подготовки представлены в таблице.

Из таблицы следует, что для получения лигнодревесностру-

Электронный архив УГЛТУ

Физико-механические свойства лигнодревесно-грушечных плит

Физико-механические свойства	Содержание лигнина, %	Способ подготовки лигнина	
		исходный	гранулированный на пресс-файнере
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	0	19,7	-
	10	14,5	17,5
	20	13,2	21,5
	30	10,2	13,4
Разбухание, %	0	49,4	-
	10	61,4	43,4
	20	52,4	31,8
	30	49,7	40,7

жечных плит с удовлетворительными физико-механическими показателями необходимо получить лигнин в гранулированном состоянии, размер гранул 2...5 мм.

С целью изучения влияния отвердителя были изготовлены однослойные плиты толщиной 10 мм с использованием гранулированного гидролизного лигнина. Расход отвердителя - хлористого аммония - 1% от массы смолы. Физико-механические свойства лигнодревесно-грушечных плит в зависимости от введения отвердителя приведены ниже.

	Без отвердителя	С отвердителем
Плотность, кг/м ³	675	690
Предел прочности при статическом изгибе, МПа.....	21,5	14,5
Разбухание, %.....	31,8	42,4
Предел прочности при разрыве перпендикулярно пласги, МПа	0,28	0,16

При использовании гранулированного гидролизного лигнина введение отвердителя (хлористого аммония) приводит к резкому ухудшению физико-механических свойств плит. Гранулированный гидролизный лигнин имеет повышенную кислотность (рН водной вытяжки 2,8...3,2), по-видимому, этим его свойством объясняется повышенная прочность плит, изготовленных без применения отвердителя.

Физико-механические свойства плит для гранулированных

Электронный архив УГЛТУ

лигнинов различных варок, полученных на различных биохимических заводах для стружечных плит, изготовленных по оптимальному режиму, приведены ниже.

	Гидролизный лигнин		Целлолигнин
	Кировского БХЗ	Киришского БХЗ	Киришского БХЗ
Плотность, кг/м ³	675	680	666
Разбухание, %.....	31,8	30,5	33,0
Предел прочности, МПа:			
при статическом изгибе.....	21,5	22,0	21,5
при разрыве перпендикулярно пласти	0,24	0,28	0,21

Все однослойные древесностружечные плиты с гидролизным лигнином имели на поверхности включения темного цвета. Для устранения этого явления и с целью дальнейшей отработки технологии древесностружечных плит, содержащих гидролизный лигнин, были изготовлены трехслойные древесностружечные плиты, содержащие гидролизный лигнин во внутреннем слое, причем последний составлял 80% объема плиты. Во внутренний слой вводилось карбамидное связующее без отвердителя с расходом 9% от веса лигнодревесностружечной массы. В наружные слои вводилось 11% карбамидного связующего и 0,5% отвердителя (хлористого аммония). При изготовлении контрольной плиты ввод гидролизного лигнина исключался. Физико-механические свойства древесностружечных плит, содержащих гидролизный лигнин в среднем слое, приводятся ниже. Для сравнения даются показатели плит марки П-2Б.

	Контрольная плита	ГОСТ (10632-77)	При введении 20% гранулированного лигнина во внутренний слой
Плотность, кг/м ³	705	до 750	595
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	18,6	12,5	20,9
Разбухание, %.....	42,8	33,0	28,4

Приведенные данные показывают, что можно получить древесностружечные плиты, обладающие пониженной плотностью и удовлетворительными физико-механическими свойствами, при содержании карбамидного связующего менее 12% и замене на мелко гранулированный гидролизный лигнин не более 20% древесного сырья.

Экономический эффект от замены части сырья гидролизным

Электронный архив УГЛТУ

лигнином составит 3 руб.43 коп. на 1 м³ древесностружечных плит.

Выводы

1. Показана возможность получения древесностружечных плит с использованием гидролизного лигнина, обладающих пониженной плотностью и удовлетворительными физико-механическими свойствами.
2. Для получения древесностружечных плит по разработанному способу необходима предварительная подготовка гидролизного лигнина с целью получения гранул размерами не более 5 мм.
3. Плиты, изготовленные с применением гидролизного лигнина, имеют повышенную водостойкость по сравнению с контрольными.

Литература

1. Безотходное производство в гидролизной промышленности /Евлевич А.З., Ахмина В.И., Раскин М.Н. и др. - М.: Лесная промышленность, 1982. - 182 с.
2. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. - М.: Лесная промышленность, 1983. - 200 с.
3. Казарновский А.М. Использование гидролизного лигнина в качестве наполнителя полимерных материалов. - ОНТИТЭИмикробиопром.-М., 1982. - 56 с.
4. А.с.1089096 СССР, МКИ В 29 j 5/00. Антисептик / Крогиус М.Э. и др.(СССР)//Открытия. Изобретения. - 1984. - № 16.
5. А.с.322348 СССР, МКИ С 08 j 3/28. Способ производства древесностружечных плит / Арбузов В.В. (СССР)//Открытия. Изобретения. - 1971. - № 36.
6. Арбузов В.В., Тюрин Н.Н., Горбач С.П. Получение прессмасс для изготовления ДСП, модифицированных гидролизным лигнином//ВНИПИИЛеспром. Плиты и фанера. - 1982. - № 4. - С.9.
7. А.с. 946973 СССР, МКИ В 29 j 5/00. Способ производства древесностружечных плит /Бучнева В.А. и др.(СССР)//Открытия и Изобретения. - 1982. - № 23.
8. Крогиус М.Э. Влияние измельчения на свойства лигнодревесных материалов// Технология древесных плит и пластиков. - Свердловск, 1982. - С.69-74 (Межвуз. сб.).

УДК 674.815.41

А.Б.Израелит, М.Ш.Пильцер
(Ленинградская лесотехническая академия)

ОСТАТОЧНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ В ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТАХ

После прессования древесностружечной плиты она остывает и прессующие давления снимаются. В результате пьезотермообработки древесные частицы в плите связаны в единую монолитную композицию. Поэтому снятие давлений и остывание приводят к ликвидации накопленных упругих деформаций частиц, становятся причиной появления внутренних остаточных напряжений, влияющих на прочность древесностружечных плит. Основные причины появления этих остаточных напряжений заключаются, во-первых, в различной поперечной деформативности различно ориентированных частиц и, во-вторых, в их различной температурной деформативности вдоль и поперек волокон. Настоящая статья посвящена анализу этих остаточных напряжений и установлению их зависимости от технологических факторов пьезотермообработки.

Рассмотрим совместное деформирование двух склеенных древесных частиц различной толщины δ_1 и δ_2 после снятия давления и остывания (рис.1). Ориентацию частиц в плоскости плиты (в плоскости $xу$) полагаем произвольной при условии, что длина и ширина частицы лежат в этой плоскости. Именно так частицы в основном располагаются в процессе насыпания ковра и прессования.

Запишем условия равновесия и условия совместности деформаций выделенного склеенного элемента из двух частиц при остывании на температуру T и снятии давления p . Напряжения в плоскости частиц обозначим $\sigma_{x_1}, \sigma_{y_1}, \sigma_{x_2}, \sigma_{y_2}$.

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{y_1} \delta_1 = \sigma_{y_2} \delta_2 \quad ; \quad \sigma_{x_1} \delta_1 = \sigma_{x_2} \delta_2 \quad ; \\ \frac{\sigma_{x_1}}{E_{x_1}} - \frac{V_{xy_1} \sigma_{y_1}}{E_{y_1}} + \frac{V_{xz_1} p}{E_{z_1}} - \alpha_{x_1} T = - \frac{\sigma_{x_2}}{E_{x_2}} - \frac{V_{xy_2} \sigma_{y_2}}{E_{y_2}} + \frac{V_{xz_2} p}{E_{z_2}} + \alpha_{x_2} T \quad ; \\ - \frac{\sigma_{y_1}}{E_{y_1}} - \frac{V_{yx_1} \sigma_{x_1}}{E_{x_1}} + \frac{V_{yz_1} p}{E_{z_1}} + \alpha_{y_1} T = \frac{\sigma_{y_2}}{E_{y_2}} + \frac{V_{yx_2} \sigma_{x_2}}{E_{x_2}} + \frac{V_{yz_2} p}{E_{z_2}} + \alpha_{y_2} T \quad (I) \end{array} \right.$$

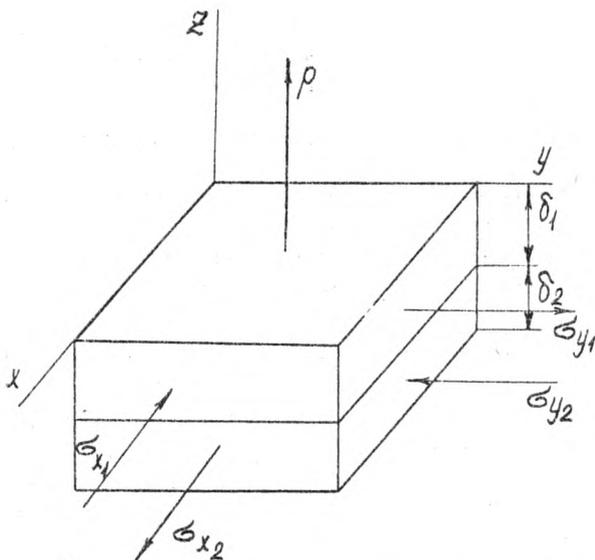


Рис. I. Схема действия остаточных напряжений в древесных частицах

где E_x, E_y, E_z - модули упругости соответствующих по номеру частиц вдоль осей, $V_{xy}, V_{xz}, V_{yx}, V_{yz}$ - коэффициенты Пуассона, характеризующие деформацию в направлении оси, определяемой первым индексом от напряжений в направлении второго индекса, α_x, α_y - коэффициенты линейной температурной деформации.

В связи с тем, что упругомеханические свойства древесины наиболее сильно различаются вдоль и поперек волокон, рассмотрим случай такого ортогонального расположения склеенных частиц. В этом случае остаточные пьезотермические напряжения, очевидно, достигают максимальной величины.

Условия равновесия при этом сохраняют свою форму

$$K\sigma_{y1} = \sigma_{y2} ; \quad K\sigma_{x1} = \sigma_{x2} , \quad (2)$$

где $K = \frac{\delta_1}{\delta_2}$ - отношение толщины более тонкой частицы к более толстой, $K \leq 1$.

Условия совместности деформаций после подстановки соот-

соответствующих значений модулей упругости и коэффициентов Пуассона при обозначении направлений вдоль и поперек волокон индексами 0 и 1 примут вид:

$$\frac{\sigma_{x1}}{E_0} + \frac{V_{01}\sigma_{y1}}{E_1} + \frac{V_{01}\rho}{E_1} + \alpha_0 T = \frac{\sigma_{x2}}{E_1} - \frac{V_{10}\sigma_{y2}}{E_0} + \frac{V_{11}\rho}{E_1} + \alpha_1 T ;$$

$$-\frac{\sigma_{y1}}{E_1} - \frac{V_{10}\sigma_{x1}}{E_0} + \frac{V_{11}\rho}{E_1} + \alpha_1 T = \frac{\sigma_{y2}}{E_0} + \frac{V_{01}\sigma_{x2}}{E_1} + \frac{V_{01}\rho}{E_1} + \alpha_0 T. \quad (3)$$

При составлении уравнений совместности деформаций мы пренебрегли различием свойств частиц в тангентальном и радиальном направлениях, вводя усредненный поперечный модуль упругости E_{\perp} и соответствующие усредненные коэффициенты Пуассона V_{11} , V_{10} и V_{01} . Аналогичную индексацию мы ввели к коэффициентам линейного расширения, индекс 0 характеризует направление вдоль волокон, индекс 1 - поперек.

Предложенное усреднение поперечных свойств древесных частиц соответствует технологии их изготовления, так как частицы могут быть различно ориентированы относительно осей анизотропии. С другой стороны, это предположение лежит в пределах точности исходных предпосылок исследования в связи с большой вариативностью свойств древесины и особенно древесных частиц, подвергшихся дополнительной механической обработке.

Решая уравнения (2) и (3) совместно, находим

$$\sigma_{x1} = \frac{[E_0\rho(V_{11}-V_{01})+E_0E_1(\alpha_1-\alpha_0)T][E_1K(1-V_{10})+E_0(1-V_{01})]}{[E_1K(1-V_{10})+E_0(1-V_{01})](E_1+K E_0)+[E_1(1-V_{10})+E_0K(1-V_{01})][E_1KV_{10}+E_0V_{01}]},$$

$$\sigma_{y1} = \frac{[E_0\rho(V_{11}-V_{01})+E_0E_1(\alpha_1-\alpha_0)T][E_1(1-V_{01})+E_0K(1-V_{01})]}{[E_1K(1-V_{10})+E_0(1-V_{01})](E_1+K E_0)+[E_1(1-V_{10})+E_0K(1-V_{01})][E_1KV_{10}+E_0V_{01}]},$$

$$\sigma_{x2} = K\sigma_{x1}; \quad \sigma_{y2} = K\sigma_{y1}.$$

Полученные зависимости показывают, что напряжения распределены обратно пропорционально толщинам частиц, т.е. наиболее напряженными являются тонкие частицы.

Зададимся некоторыми усредненными значениями упругих характеристик частиц для проведения численного исследования:

Электронный архив УГЛТУ

$$E_0 = 15000 \text{ МПа}, E_1 = 500 \text{ МПа}, V_{11} = 0,80, V_{21} = 0,04, V_{10} = 0,5, \\ \alpha_1 = 35 \cdot 10^{-6}, \alpha_0 = 5 \cdot 10^{-6}.$$

Параметры пьезотермообработки прием обычными: $T = 100^\circ\text{C}$, $P = 2 \text{ МПа}$. После подстановки численных значений выражения для напряжений примут вид:

$$\sigma_{x1} = \frac{45,3 \cdot 10^3 (250\kappa + 14400)}{(250\kappa + 14400)(500 + 15000\kappa) + (250 + 14400\kappa)(250\kappa + 600)}, \\ \sigma_{y1} = \frac{45,3 \cdot 10^3 (250 + 14400\kappa)}{(250\kappa + 14400)(500 + 15000\kappa) + (250 + 14400\kappa)(250\kappa + 600)}.$$

В таблице подсчитаны значения напряжений при варьировании относительной толщиной склеиваемых стержней κ от 0,3 до 1, а на рис.2 построены кривые, характеризующие изменение этих напряжений в наиболее напряженной тонкой частице.

Значения остаточных напряжений при варьировании относительной толщиной частиц

Остаточное напряжение, МПа	κ			
	0,3	0,5	0,7	1,0
$\sigma_{ост}$	0,3	0,5	0,7	1,0
σ_{x1}	6,44	5,41	3,92	2,77
σ_{y1}	2,05	2,73	2,75	2,77
σ_{x2}	1,93	2,71	2,75	2,77
σ_{y2}	0,62	1,39	1,93	2,77

Полученные результаты и построенные графики на рис.2 показывают, что по мере наращивания толщин склеенных частиц в наиболее опасной тонкой частице напряжения вдоль волокон интенсивно снижаются, а поперек - замедленно растут. Наибольшую

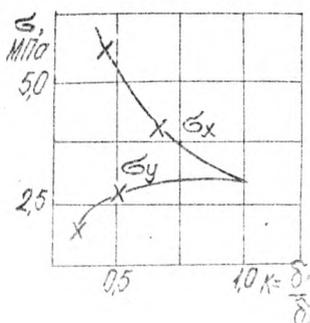


Рис. 2. Зависимость остаточных напряжений от относительной толщины склеенных частиц

опасность для общей прочности плиты представляют напряжения поперек волокон, достигавшие 2,77 МПа, при прочности частиц в этом направлении до 10...12 МПа.

Выводы

1. Хаотичное расположение частиц в древесностружечных плитах приводит к появлению в них остаточных напряжений, которые могут существенно отражаться на прочности изделий из плит.
2. Найденные зависимости позволяют оценить влияние различных технологических факторов на величины остаточных напряжений и соответственно регулировать режимы пьезотермообработки.
3. Радикальным способом снижения остаточных напряжений в древесностружечных плитах является принудительная ориентация частиц по осям анизотропии.

УДК 674.815-41

А.А.Эльберт, Л.П.Коврижных,
А.П.Штембах, Г.А.Зубарева

(Ленинградская лесотехническая академия)

МОДИФИКАЦИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТА СВЯЗУЮЩЕГО ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

Опыт использования технических лигносульфонатов для частичного замещения карбамидоформальдегидной смолы показал, что их содержание в связующем ограничено 5...10%. Дальнейшее увеличение содержания лигносульфоната в связующем приводит к замедлению процесса поликонденсации, снижаются степень отверждения и показатели прочности и водостойкости плит [1].

Лигносульфонаты являются чрезвычайно перспективным химическим сырьем. Основные работы направлены на их модификацию с целью раскрытия возможностей взаимодействия с различными реагентами и увеличения реакционной способности лигносульфонатов [2]. Были сделаны попытки использовать лигносульфонат в композиции карбамидоформальдегидной смолы и стандартного отвердителя - хлористого аммония, но результаты показали ухудшение свойств связующего и плит на его основе.

В данной работе рассматривали возможность использования перекисных соединений, в частности, персульфата аммония, для

модификации лигносульфоната при совмещении с карбамидоформальдегидной смолой. Выбор модификатора объясняется тем, что персульфат аммония является чрезвычайно эффективным катализатором отверждения карбамидоформальдегидных смол и взаимодействует с лигносульфовым комплексом как в кислой, так и в щелочной среде [3]. При этом основное действие связано с реакцией деметоксилирования и частичного окисления макромолекулы полимера. В результате образования дополнительных реакционных центров – карбонильных и гидроксильных групп – может осуществляться совместная поликонденсация компонентов связующего.

В работе применяли лигносульфонат на Ca-Na, NH_4 - и Na -основании, рабочая концентрация 37%; смолу КФ-МТ, концентрация 65%. Содержание персульфата аммония в композиции связующего с 20% лигносульфоната в значительной степени влияет на скорость и степень отверждения связующего (рис. 1).

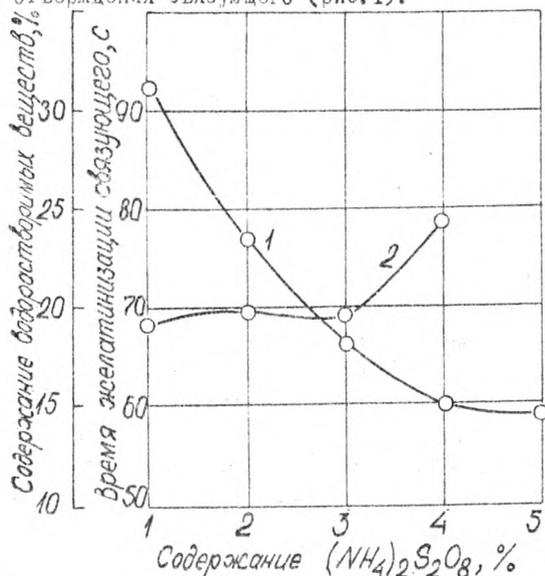


Рис. 1. Влияние количества $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ на свойства композиции связующего (80% КФ-МТ + 20% лигносульфоната):

- 1 – время желатинизации при 100°C ;
- 2 – содержание водорастворимых веществ в связующем после термообработки в течение 5 мин при 100°C

Оптимальное количество $(NH_4)_2S_2O_8$ составляет 2% от массы связующего, поскольку дальнейшее его увеличение не улучшает водостойкости связующего. Для сравнения на рис. 2 приведено время желатинизации связующего с различным содержанием лигносульфоната в присутствии NH_4Cl и $(NH_4)_2S_2O_8$. В последнем случае время желатинизации связующего не превышает 100 с при 100°C и содержании в нем 30...40% ЛС, в то время как для композиции с хлористым аммонием время желатинизации составляет 3...4 мин. Содержание водорастворимых веществ в связующем, отвержденном при температурах 105 и 160°C, также показало, что модификация лигносульфоната персульфатом аммония позволяет замещать им 20...30% карбаминоформальдегидной смолы (табл. I).

Таблица I

Влияние содержания лигносульфоната в композиции связующего на его водостойкость

Содержание ЛС в связующем*, %	Содержание водорастворимых веществ, %, в зависимости от условия отверждения							
	105°C				160°C			
	при продолжительности термообработки, мин							
	2	4	6	10	2	4	6	10
20	21,0	20,3	19,9	18,4	15,2	12,0	10,4	9,2
30	24,4	24,0	22,1	21,0	18,6	16,0	14,2	11,0
50	41,0	37,2	35,3	35,0	34,0	30,1	25,7	24,3
70	86,1	81,0	80,8	78,4	48,1	45,3	44,0	42,1
100% КФ-МТ + 1% NH_4Cl	23,1	21,4	21,0	19,1	20,0	17,4	16,1	14,3

* Модификатор - 2% $(NH_4)_2S_2O_8$.

Кислотность раствора связующего играет значительную роль в процессе поликонденсации карбаминоформальдегидной смолы. Введение лигносульфоната и персульфата аммония снижает pH связующего (рис. 3). Оптимальные условия создаются при содержании 20...30% лигносульфоната в композиции связующего. Таким образом, применение персульфата аммония в значительной степени повышает реакционную способность лигносульфоната, за счет чего возможно увеличение его содержания в композиции связующего. Модифицированное связующее имеет высокую скорость и степень отверждения при различных условиях термообработки.

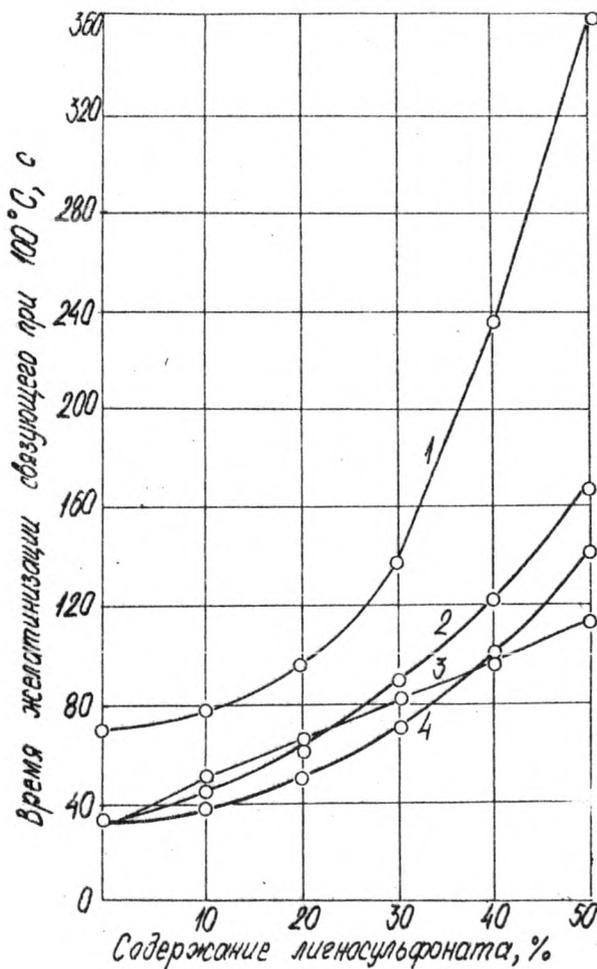


Рис. 2. Влияние количества лигносульфоната на время желатинизации связующего при 100°C:

- 1 - КФ-МТ + ЛС_{Ca-Na} + 1% NH_4Cl ;
- 2 - КФ-МТ + ЛС_{Ca-Na} + 2% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$;
- 3 - КФ-МТ + ЛС_{Na} + 2% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$;
- 4 - КФ-МТ + ЛС_{NH₄} + 2% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

Прочность склеивания древесины связующим выше, чем смолой КФ-МТ

с 1% NH_4Cl (табл.2).

Таблица 2

Влияние композиции связующего на прочность
склеивания с древесиной при $T = 120^{\circ}C$

Содержание лигносуль- фоната, %	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа, в зависимости от вида ЛС		
	-Ca-Na	NH_4	Na-
10*	7,0	6,8	6,9
20	7,0	6,7	6,8
30	6,9	6,7	6,7
40	6,9	6,6	6,7
50	6,6	6,3	6,5
70	5,7	5,2	5,5
100% КФ-МТ + 1% NH_4Cl	6,3	6,5	6,0

* Модификатор - 2% $(NH_4)_2 S_2 O_8$.

Были изготовлены трехслойные древесностружечные плиты при $T = 160^{\circ}C$, $T_{пр.} = 0,35$ мин/мм, $R_{уд.} = 1,8$ МПа. Содержание связующего, %: в наружном слое - 14, во внутреннем - 10. Плиты, содержащие 20...30% модифицированного лигносульфоната на Ca-Na основании, отличаются прочностью, водостойкостью, однородностью структуры и пониженным содержанием свободного формальдегида (табл.3).

Таблица 3

Свойства ДСП на основе модифицированного связующего

Композиция связу- ющего	Разрушающее напря- жение, МПа		Дина- миче- ский мо- дуль сдви- га, МПа	Набу- хание: за 24 ч, %	Водо- по- гло- щение, %	Содер- жание форм- альде- гида, %
	при ста- тиче- ском изгибе	при рас- тяжении по верх- ней поверх- ности				
100% КФ-МТ + 1% NH_4Cl	21,0	0,47	434	21,7	68,9	0,42
80% КФ-МТ + 20%ЛС + 2% $(NH_4)_2 S_2 O_8$	29,0	0,80	445	19,8	70,2	0,30
70% КФ-МТ + 30%ЛС + 2% $(NH_4)_2 S_2 O_8$	28,2	0,90	442	20,0	72,1	0,25
70% КФ-МТ + 30%ЛС + 1% NH_4Cl	20,6	0,40	391	52,2	110	0,40

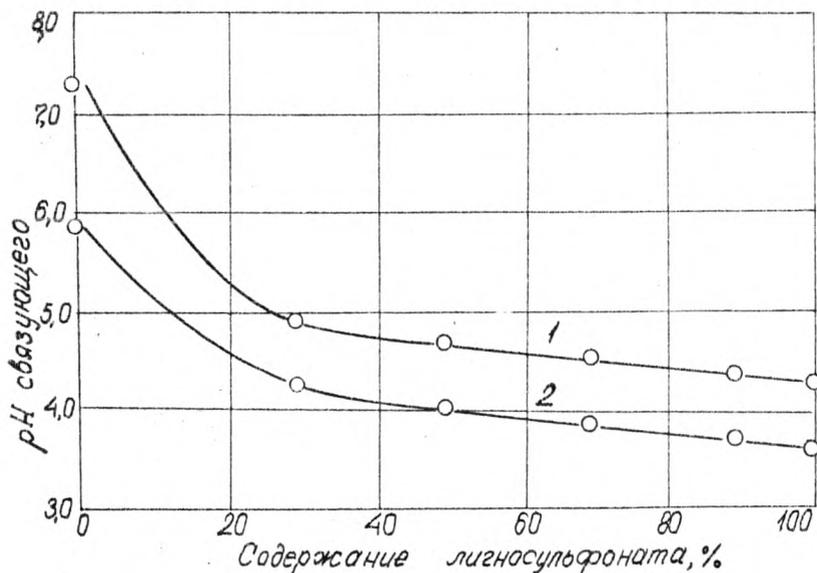


Рис. 3. Влияние количества лигносульфоната на значение pH композиции связующего:

1 - КФ-МТ + ЛС Ca-Na ; 2 - КФ-МТ + ЛС Ca-Na + 2% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Неразрушающий метод крутильных колебаний является чрезвычайно чувствительным к наличию внутренних дефектов в структуре материала, поэтому показал влияние персульфата аммония на однородность структуры плит заметнее, чем композиция лигносульфоната, смолы и хлористого аммония. Содержание формальдегида в плите определяли после отгонки измельченных образцов плит под вакуумом при температуре 100°C в течение 3 ч [4]. Уменьшив содержание смолы на 20...30%, достигли снижения количества формальдегида в плите на 40...45% при использовании персульфата аммония как модификатора композиции. Для композиции с хлористым аммонием снижение выделения формальдегида практически не отмечено, поскольку в этом случае лигносульфонат со смолой представляют механическую смесь с низкой степенью отверждения.

Таким образом, используя модификацию лигносульфоната персульфатом аммония, можно значительно улучшить свойства древесностружечных плит с одновременной экономией карбамидоформальдегидной смолы.

Литература

1. Доронин Ю.Г., Кондратьев В.П., Герасимова В.П. Снижение расхода карбамидных связующих в производстве древесностружечных плит//Деревобрабатывающая промышленность, 1983. - № 3. - С. II-13.
2. Шульга Г.М., Калужная Р.И., Можайко Л.Н. Кооперативные межмолекулярные реакции с участием лигносульфонатов//Высокомолекулярные соединения, 1982. - Т.А, XXIV, № 7. - С. 1516-1522.
3. Лигнины/Под ред.К.В.Сарканена, К.Х.Людвига. - М.: Лесная промышленность, 1975. - С.365-366.
4. *Ross L.C. Test for Measuring Formaldehyde Emission from Formaldehyde Resin Banded Particle-Boards and Plywood// Forest Products journal, 1972. - Vol. 22, № 4. - P. 17-20.*

УДК 674.817

И.А.Гамова, В.Н.Вихрева,
Т.С.Коромылова, Т.В.Степовая
(Ленинградская лесотехническая академия)

МОДИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ С ЦЕЛЬЮ НАПРАВЛЕННОГО ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРДРЕВЕСНЫХ ПРЕСС-МАТЕРИАЛОВ

В процессе изготовления наполненного пресс-материала важно обеспечить прочное сцепление частиц наполнителя со связующим, так как от этого зависят технологические и эксплуатационные свойства материалов. Как отмечено нами ранее [1], при получении полимердревесного материала наибольший эффект достигается при образовании химической связи между функциональными группами компонентов древесины (главным образом, гидроксильными) и применяемого полимера. При этом природа взаимодействия между полимером и наполнителем оказывает большое влияние на свойства таких материалов, определяет характер деформации и разрушения материала. Путем подбора модификатора и степени насыщения им древесного наполнителя можно регулировать природу связей на границе раздела, адсорбционное взаимодействие и тем

самым свойства наполненных композиций, расход связующего.

Значительное содержание полимера в пластике (35...50 мас. %) обуславливает усадочные явления в результате различных термических коэффициентов расширения компонентов, а значительная концентрация межфазных молекулярных сил увеличивает вклад "деформационной составляющей" в общий вклад прочности композиционного материала. Остаточные напряжения, концентрирующиеся на границе раздела фаз древесина - полимер, зависят от релаксационных процессов и определяются также характером межфазных связей. Как известно, изменением уровня межфазных взаимодействий можно влиять на формирование надмолекулярной структуры межфазного слоя и физико-механических свойств многокомпонентных материалов на основе сетчатых полимеров. Этот эффект может быть достигнут уменьшением размеров надмолекулярных образований за счет введения в отверждающую систему поверхностно-активных веществ (ПАВ), растворителей и пластификаторов.

Ранее нами было показано [2] значительное улучшение свойств пластиков при применении в качестве связующего вещества продуктов начальной поликонденсации - фенолоспиртов (ФС) и диметилкарбамада (ДМК). Термомеханический анализ березовых опилок, обработанных продуктами начальной конденсации, показал, что такая обработка, не снижая температуры перехода, значительно влияет на деформируемость древесины. Увеличение пластичности древесного наполнителя - путь к повышению физико-механических свойств и снижению расхода связующего, что хорошо согласуется с данными испытаний пластиков.

Применение низкомолекулярных предконденсатов, содержащих значительное число функциональных метилольных групп, и адсорбция макромолекул развитой полярной поверхности древесного наполнителя, в присутствии которого происходит процесс отверждения, влияют наравне с вкладом других эффектов (повышением пластичности наполнителя, равномерным распределением на поверхности и т.д.) на образование надмолекулярной структуры в межфазном слое. Отверждение продуктов начальной конденсации в присутствии древесного наполнителя, очевидно, приводит к более однородной структуре и резкому уменьшению надмолекулярных образований, а значит, к снижению количества дефектных зон и увеличению контактных точек между связующим и наполнителем [3].

Электронный архив УГЛТУ

Для подтверждения этого положения вводили в отверждающую систему, состоящую из древесины - фенолоформальдегидного олигомера (СФЖ-3014) и древесины - фенолоспиртов, ПАВ (ОП-10), растворители - диметилформамид (ДМФА) и диметилсульфоксид (ДМСО). Эти растворители были выбраны потому, что ДМФА существенно ослабляет водородные связи, а ДМСО перераспределяет их. Кроме того, введенный в отверждаемую систему при малых содержаниях растворитель увеличивает подвижность функциональных групп и эффективность межмолекулярного взаимодействия в системе [3].

Нами были отмечены эффект малых добавок при применении олигомера и отсутствие эффекта при применении формолденсатов (таблица), т.е. в том случае, когда требуется увеличение молекулярной подвижности связующего на поверхности наполнителя.

Влияние малых добавок ПАВ и растворителей на свойства пластиков

Модифицирующая добавка (0,5 мас.%)	Плотность, кг/м ³		Разрушающее напряжение при статическом изгибе, МПа		Водопоглощение за 24 ч, %	
	1	2	1	2	1	2
	-	1312	1320	59	75	12
ОП-10	1300	1400	58	78	7,8	0,43
ДМФА	1352	1400	61	77	6,5	0,32
ДМСО	1351	1400	52	73	7,8	0,37

Примечание. Содержание связующего (1 - ФФ0, 2 - ФС) в композиции - 35 мас. %.

Таким образом, модификация древесного наполнителя при получении полимердревесных материалов путем введения растворителей и ПАВ способствует снижению напряжений в межфазном слое, протеканию релаксационных процессов, увеличению пластичности древесного наполнителя, меняет его поверхностные свойства, что приводит к повышению основных показателей физико-механических свойств готовых материалов и способствует снижению расхода связующего при их получении.

Литература

1. Композиционные материалы на основе полимеров и измельченной древесины /Вихрева В.Н., Гамова И.А., Киприанов А.И., Эльберт А.А.// Пластические массы, 1979. - № 4. - С. 35-37.
2. Древесные пластики из опилок /Коромыслова Т.С., Гамова И.А. Наткина Л.Н., Солечник Н.Я.// Лесной журнал, 1971. - № 3. - С. 10-13.
3. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. - М.: Химия, 1974. - 269 с.

УДК 674.817-41

Г.И.Царев, Н.А.Громова,
Г.Н.Цветкова, Р.В.Карапетьян
(Ленинградская лесотехническая академия)

РОЛЬ ВЕЩЕСТВ, ЛЕТУЧИХ С ПАРОМ, В ПРОИЗВОДСТВЕ ДВП

На отечественных технологических потоках по производству древесноволокнистых плит мокрого формирования существуют два способа разгрузки дефибратора: прямой в рафинатор и через мокрый циклон. В первом случае вместе с древесной массой в рафинатор и в дальнейшем в воду из дефибратора поступают продукты гидротермической деструкции древесины, так называемые вещества, летучие с паром. Во втором случае вещества, летучие с паром, в основном уходят из циклона в атмосферу.

В состав веществ, летучих с паром, входят органические кислоты (свободные и связанные), фурфурол [1], алифатические и ароматические продукты деструкции лигнина (гваяцильного и сирингильного рядов), продукты деструкции углеводов. Все эти продукты имеют в основном кислый характер и должны оказывать влияние на накопление водорастворимых веществ и свойства ДВП.

Для исследования применяли щепу из древесины сосны и березы. Пропарку щепы проводили на лабораторной установке, являющейся физической моделью дефибратора. Отработанный пар направляли в систему для конденсации, и полученный конденсат, т.е. вещества, летучие с паром, вводили в древесную массу. Размол щепы осуществляли на лабораторном однодисковом рафинере с диаметром дисков 450 мм. При формировании гидрофибратор

Электронный архив УГЛТУ

не применяли. Прессование проводили при $t = 180...190^{\circ}\text{C}$ в течение 8 мин, термообработку при $t = 165^{\circ}\text{C}$ в течение 3 ч.

Введение веществ, летучих с паром, в древесную массу (табл. I) вызывает повышение кислотности среды, причем у массы, полученной из березовой древесины, она выше, чем у массы из сосновой древесины. Наблюдается повышение содержания водорастворимых веществ в случае добавления летучих.

Таблица I

Влияние веществ, летучих с паром, на потери массы древесины в виде водорастворимых

Показатели	Волокно без летучих		Волокно с летучими	
	Условия экстракции			
	$T = 100^{\circ}\text{C}$ $t = 3 \text{ ч}$	$T = 65^{\circ}\text{C}$ $t = 2 \text{ ч}$	$T = 100^{\circ}\text{C}$ $t = 3 \text{ ч}$	$T = 65^{\circ}\text{C}$ $t = 2 \text{ ч}$
	С о с н а			
pH водных вытяжек	-	4,3	-	4,1
Количество водорастворимых, %	6,49	5,03	9,65	$\frac{7,69}{52,9}$
	Б е р е з а			
pH водных вытяжек	-	4,0	-	3,8
Количество водорастворимых, %	7,91	6,19	10,74	$\frac{8,52}{39,2}$

Примечание. В знаменателе дан прирост водорастворимых, %.

Так, например, волокно древесины сосны при условиях экстракции, имитирующих производственный процесс, теряет 5,03, а в присутствии летучих — 7,69% массы, что составляет прирост количества водорастворимых на 52,9%.

Для древесины березы в тех же условиях потери массы составляют соответственно 6,12 для волокна без летучих и 8,52% для волокна с летучими, что составляет увеличение водорастворимых веществ на 39,2%.

Наличие летучих практически не оказывает влияния на разлом массы из березовой древесины (табл. 2), фракционный состав остается без изменения, в то же время в сосновой древесине накапливается мелкая фракция.

Результаты физико-механических испытаний свидетельствуют о том (табл. 2), что плиты, полученные из соснового волокна,

Таблица 2

Влияние веществ, летучих с паром, на свойства плит и древесноволокнистой массы

Порода древесины	Плотность, кг/м ³	Прочность при статическом изгибе, МПа	Водопоглощение, %	Набухание, %	Степень помола, ШР	Фракционный состав, *
Без летучих						
Сосна	870	55	31	18	7,6	1...17 2...75 3...4
Береза	890	21	38	19	6,9	1...10 2...80 3...3
С летучими						
Сосна	870	57	28	15	8,4	1...9 2...72 3...9
Береза	880	24	40	21	6,1	1...12 2...81 3...3

*1 фракция - волокно, прошедшее через сито 0/75;
2 - 75/50; 3 - 50/0.

при наличии веществ, летучих с паром, по своим физико-механическим показателям практически остаются без изменений; несколько снижается водопоглощение и набухание. То же самое наблюдается и в случае испытания плит, изготовленных из березовой древесины. Однако набухание и водопоглощение незначительно возрастают.

Известно, что водорастворимые вещества обладают клеящей способностью [2], а так как их в волокне с летучими веществами содержится больше, то, по-видимому, это и сказывается на качестве плит.

Таким образом, наличие в древесной массе веществ, летучих с паром, вызывает повышение кислотности среды, увеличение водорастворимых веществ в воде, накопление мелкой фракции волокна при размоле сосновой древесины, практически не оказывает влияния на качество древесноволокнистых плит.

Литература

1. Громова Н.А., Царев Г.И., Цветкова Г.Н. Химическое модифицирование древесины в процессе изготовления древесноволокнистой массы // Теоретические аспекты модифицирования древесины. - Рига: Зинатне, 1983. - С. 128.
2. Солечник Н.Я., Шишкина А.П. Влияние продуктов расщепления компонентов древесины на технологию изготовления ДВП, полученных сухим и полусухим способами // Лесной журнал, 1964. - № 3.

УДК 674.816-41

Г.И.Царев, Н.С.Тиме, В.В.Зубарев
(Ленинградская лесотехническая академия)

ПРОКЛЕЙКА ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ С ПРИМЕНЕНИЕМ СУЛЬФАТА МЕДИ

Предметом исследований было изучение влияния сульфата меди, используемого в качестве осадителя при проклейке древесноволокнистых плит, на свойства плит и на качество оборотной воды.

В целях исследования процесса осаждения проклеивающих добавок в условиях ПМО "Невская Дубровка" отбирали пробы оборотных вод в течение 2 ч с начала проклейки древесноволокнистой массы в различных точках технологического потока. В пробах определяли содержание водорастворимых веществ, механических примесей и золы. Как свидетельствуют данные (рис.1), с увеличением продолжительности процесса проклейки в оборотных водах происходит накопление органических и минеральных веществ независимо от места отбора проб. Одновременно с этим снижается значение pH оборотной воды и увеличивается ее электропроводность. Эти экспериментальные данные подтвердили существующее положение в технологии проклейки древесноволокнистой массы: накопление в оборотной воде проклеивающих веществ и снижение pH. Проведение процесса проклейки при pH = 4...4,5 значительно снижает эффективность осаждения проклеивающих составов на волокне, и около 85% добавок уходит в оборотную воду. Поэтому нашей задачей было исследовать возможность повышения эффективности проклейки при pH = 4...4,5.

Электронный архив УГЛТУ

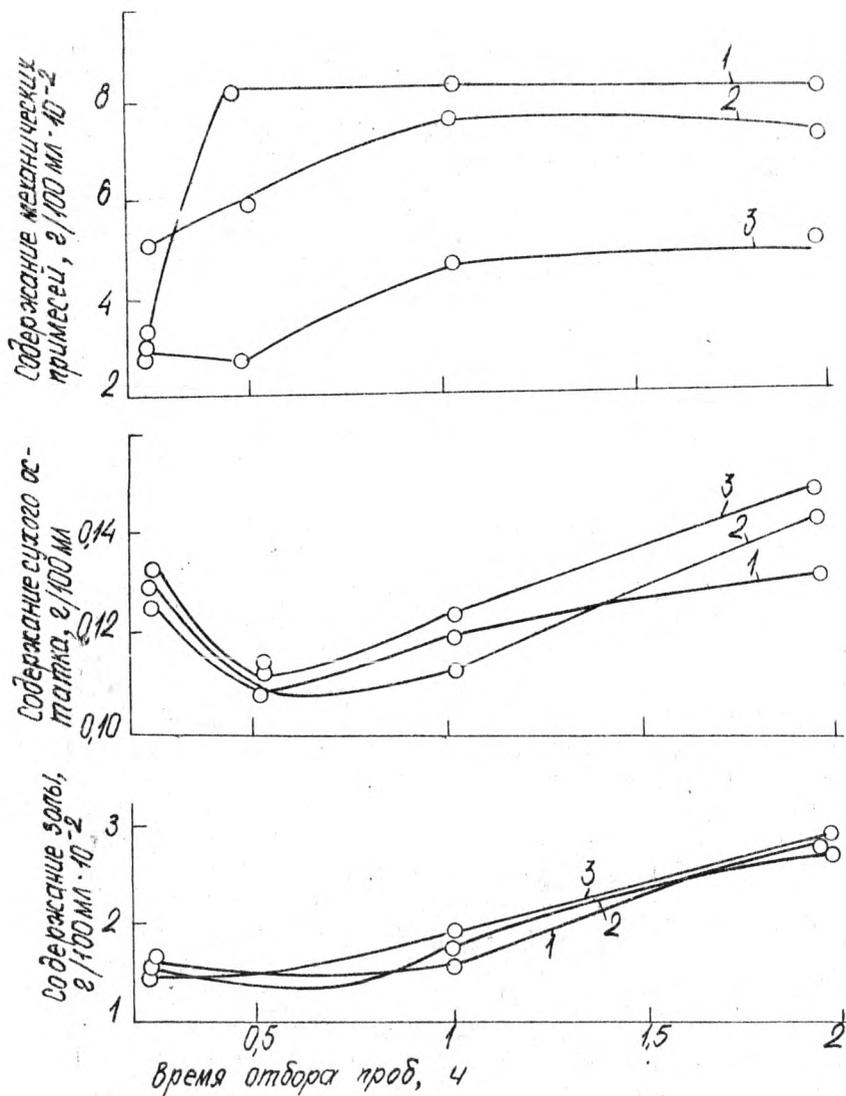


Рис. I. Характеристика оборотной воды цеха древесноволокнистых плит ПМО "Невская Дубровка": 1 - регистрационная часть; 2 - сосновая часть; 3 - прессовая часть

Известно, что для адсорбционного удержания проклеивающих добавок на волокне необходимо наличие осадителя в форме комплексного полимерного иона. Такой ион лучше адсорбируется на поверхности и, обладая координирующими действиями по отношению к веществам анионного типа, способствует удержанию проклеивающих веществ на волокне [1].

В качестве осадителя нами был использован сульфат меди. При этом учитывали способность к комплексообразованию с экстрактивными веществами древесины [2].

В качестве проклеивающего вещества использовали фенолформальдегидную смолу СФД-30Г4. Было обнаружено, что при добавлении к фенолформальдегидной смоле сульфата меди образуется нерастворимый осадок, количество которого пропорционально количеству добавляемого сульфата меди. Осаждение проводили в кислой и нейтральной средах (рис.2). При проведении процесса осаждения при $pH = 4 \dots 5$ количество сульфата меди, необходимого для максимального осаждения фенолформальдегидной смолы, снижается с 28 до 22%.

Полученные данные были проверены при изготовлении древесноволокнистых плит. В качестве сырья использовали древесноволокнистую массу, содержащую 70% лиственных и 30% хвойных пород, полученную на ПМО "Невская Дубровка" (табл. I). По свойствам плиты, изготовленные в нейтральной среде, не уступали плитам, изготовленным при пониженной pH , но с применением сульфата меди. Зольность плит, содержащих сульфат меди, выше контрольной, что свидетельствует о наиболее полном осаждении фенолформальдегидной смолы на волокне. У плит, проклеенных в кислой среде, точки оптимума совпадали с точкой оптимума, полученной на чистых растворах. Одновременно с этим исследовали обратную воду. Как свидетельствуют данные, содержание механических примесей и водорастворимых веществ в ней значительно. Специфические коллоидно-химические свойства мелких частиц, содержащихся в обратной воде, отмечают многие авторы [3]. Благодаря своим малым размерам частицы имеют большую удельную поверхность, чем грубые компоненты. Сульфат меди, растворенный в воде, подвергаясь гидролизу, образует катионные гидроксокомплексы переменного состава, коллоидно-химическая эффективность которых очень велика.

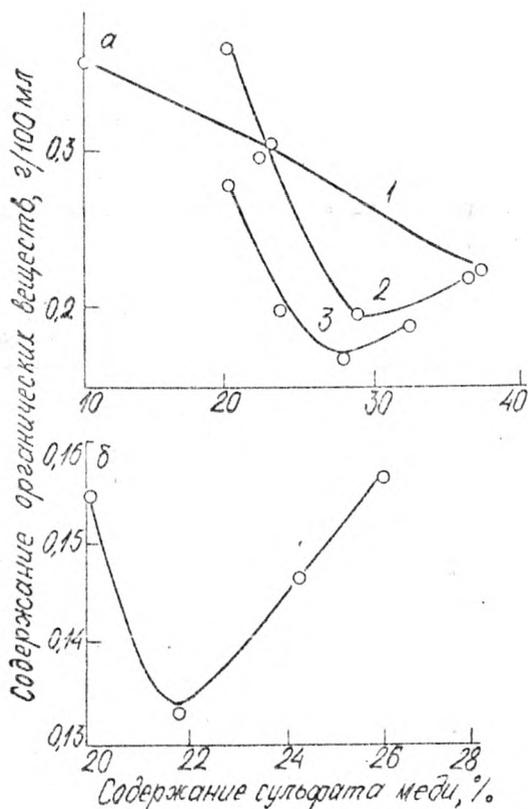


Рис.2. Влияние сульфата меди на осаждение фенолоформальдегидной смолы в нейтральной (а) и кислой (б) средах при температуре, °С: 1 - 30; 2 - 40; 3 - 60

На основании этих данных были выбраны режимы получения древесноволокнистых плит, содержащих фенолоформальдегидную смолу в количестве 1...3%. Полученные плиты подвергали термической обработке при 150°C. Как свидетельствуют данные табл.2, использование в качестве осадителя сульфата меди создает условия для снижения расхода фенолоформальдегидной смолы до 1% и сокращения продолжительности термообработки до 2-3 ч.

Электронный архив УГЛТУ

Таблица I

Влияние содержания сульфата меди в связующем на основе фенолоформальдегидной смолы на свойства плит

Содержание сульфата меди, % содержания от смолы	Плотность, кг/м ³	Предел прочности при изгибе, МПа	Набухание, %	Водопоглощение, %	Зольность плит, %	Характеристика оборотной воды	
						механические при- меси г/100 мл	сухой остаток г/100 мл
pH = 6,5...7							
Контроль	760	32,5	17,5	23,2	0,76	0,051	0,019
26	790	31,0	14,1	23,0	1,22	0,033	0,020
28	790	36,3	14,5	25,4	1,15	0,023	0,021
30	790	30,9	17,3	27,5	0,97	0,024	0,010
32	830	36,3	14,6	23,1	1,23	0,026	0,015
pH = 4...4,5							
18	770	46,3	14,0	24,0	0,80	0,030	0,058
22	815	55,7	12,1	20,8	0,94	0,027	0,050
26	815	37,8	13,7	21,6	0,88	0,028	0,036
32	815	34,8	12,6	21,3	0,80	0,029	0,055

Для характеристики оборотной воды (табл. 3) были сняты УФ-спектры в области 200...300 нм. Было замечено, что при добавке в массу фенолоформальдегидной смолы в количестве 1% от веса волокна максимум, относящийся к содержанию ароматической части, практически исчезает. При увеличении содержания фенолоформальдегидной смолы до 3% наблюдается гиперхромный эффект, что объясняется дополнительно вводимой ароматической структурой, характерной для фенолоформальдегидной смолы. Гипсохромный эффект при содержании 1% фенолоформальдегидной смолы и сульфата меди можно, по-видимому, объяснить взаимодействием комплекса с водорастворимой частью лигнина и переводом ее в нерастворимое состояние.

Одновременно был проверен эффект осаждения на волокне таллового масла листовенных пород. Известно, что применение окисленного таллового масла в традиционной схеме технологического процесса давало положительный эффект [4]. В работе использовали сырое талловое масло 10-процентной нейтрализации. Полученные древесноволокнистые плиты необходимо было подвергнуть термообработке при 170°C.

Электронный архив УГЛТУ

Таблица 2

Результаты испытания древесноволокнистых плит

Связующее	Расход клеящих веществ, %	Плотность, кг/м ³	Предел прочности при изгибе, МПа	Водопоглощение, %	Набухание, %
2 часа					
ФФС	3	900	69,3	27,9	14,5
ФФС	I	880	60,6	36,5	16,3
TM	3	860	33,4	70,5	29,5
TM	I	860	39,2	22,5	63,5
3 часа					
ФФС	3	890	69,3	30,0	9,6
ФФС	I	880	61,3	29,1	16,1
TM	3	860	30,4	66,1	31,5
TM	I	840	38,1	73,6	30,0
4 часа					
ФФС	3	870	63,8	26,7	5,6
ФФС	I	860	60,6	30,0	16,5
TM	3	860	33,7	59,3	26,8
TM	I	830	35,4	63,9	22,5
Контроль*		850	60,1	30,8	26,3
4 часа при 170°C					
ФФС	3	810	47,7	23,9	16,0
TM	5	790	40,3	21,9	11,6

* Контроль - плита, содержащая 3% ФФС и I, 5% $Al_2(SO_4)_3$ в качестве осадителя

Таблица 3

Характеристика оборотной воды

Связующее	Содержание клеящих веществ, %	Механические примеси, г/100 мл	Сухой остаток, г/100 мл	Зольность, г/100 мл
Контроль		0,0304	0,0274	0,0077
ФФС	I	0,0102	0,0313	0,0102
ФФС	2	0,0283	0,0331	0,0125
ФФС	3	0,0172	0,0304	0,0138
TM	I	0,0206	0,0253	0,0083
TM	3	0,0256	0,0310	0,0118
TM	5	0,0213	0,0298	0,0148
		0,0295	0,0240	0,0121

Таким образом, использование сульфата меди в качестве осадителя проклеивающих составов эффективно при проведении проклейки в кислой среде.

Литература

1. Иванов С.Н. Технология бумаги. - М.: Лесная промышленность, 1970.
2. Хиллис В.Э. Экстрактивные вещества древесины и их значение в целлюлозно-бумажном производстве. - М.: Лесная промышленность, 1965.
3. Лапин В.В. Влияние сульфата алюминия на прочность бумаги// Бумажная промышленность, 1984. - № 4. - С. 15.
4. А.с. 368055 СССР. Способ получения сверхтвердых древесноволокнистых плит/Г.И.Царев, Н.Я.Солечник, А.П.Шижкина (СССР). //Открытие. Изобретения. - 1973. - № 9.

УДК 674.817-41

И.А.Гамова, Н.С.Тиме, О.М.Савельева
(Ленинградская лесотехническая академия)

ПРИМЕНЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ КАРБАМИДА В ТЕХНОЛОГИИ ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ

При сухом способе производства плит требуется введение в древесноволокнистую массу связующего, так как межволоконное взаимодействие недостаточно для образования связей, обеспечивающих требуемые прочностные показатели [1]. Введение связующего в древесное волокно стабилизирует качество плит, интенсифицирует процесс прессования, обеспечивает повышение физико-механических показателей.

Наряду с традиционными конденсационными связующими в производстве ДВП воздушного формования используют бифункциональные соединения, такие как карбамид, дикарбоновые кислоты, этиленгликоль. В условиях технологии изготовления древесноволокнистых плит они взаимодействуют с компонентами древесины, что приводит к улучшению физико-механических свойств плит [2]. Возможна модификация свойств ДВП путем использования реакций гидроксильных групп низкомолекулярных углеводов, содержащихся в дефибраторном волокне [3,4]. Задача состоит в том, чтобы заблокировать гидро-

фильные гидроксильные группы радикалами, способными образовывать поперечные связи, тем самым устранить гидрофильный компонент и усилить его роль в склеивании волокон, что будет способствовать улучшению прочности и водостойкости плит. При нагревании мочевины реагирует со спиртами с образованием уратанов, которые, в свою очередь, способны к дальнейшим реакциям с гидроксильными и альдегидными группами [4, 5].

При взаимодействии дикарбоновых кислот с гидроксильными группами углеводов могут образоваться соединения типа полиэфиров. Фейли и Шобальтер отмечают увеличение прочности древесной массы при добавлении фталевой, малеиновой и лимонной кислот в процессе варки щепы, в то время как добавление монокрбоновых кислот эту прочность не увеличивает.

Все вышеизложенное послужило основанием для проведения исследований по разработке новых недорогих, недефицитных и нетоксичных модифицирующих составов для производства ДВП сухим способом [6].

Образцы плит плотностью 1000 кг/м³ и толщиной 4 мм изготовляли из дефибраторного волокна, выработанного на Шеконинском заводе ДВП. Породный состав волокна: лиственные - 80%, хвойные - 20%. Приготовление модифицирующего состава вели при расплавлении компонентов с постоянным отгоном выделяющегося аммиака и измерением его количества. Модифицирующий состав вводили в массу волокна в количестве 5% от абсолютно сухого вещества в виде 30-процентного раствора. Сушили волокно до 6...8% влажности и прессовали при температуре 210°C, удельном давлении 6 МПа, времени выдержки 1 мин/мм толщины готовой плиты по графику с полным снятием давления.

Истираемость древесных плит определяли на машине АПГи. Образец размером 12x12 мм выпиливался и подгонялся плотно к держателю, истирался наждаком (наждачная бумага марки 9-54) под нагрузкой 0,5 кг. Об истираемости судили по потере массы плиты за определенный промежуток времени.

Полученные результаты свидетельствуют о том (табл. I), что модифицирующая добавка, состоящая из карбамида и этиленгликоля, способствует улучшению основных свойств плит. Оптимальным мольным соотношением карбамид:этиленгликоль можно считать 2:1, 3:1 (весовое соотношение в этих случаях 66:34; 74:26).

Другой исследуемый модифицирующий состав - карбамид и

Электронный архив УГЛТУ

дикарбоновая кислота (ДКК). В качестве ДКК использовали малеиновую и фталевую кислоты. Соотношение карбамид:ДКК в молях: 1:1; 2:1; 3:1. Полученные образцы имели физико-механические показатели, представленные в табл.2.

Таблица 1
Зависимость физико-механических свойств
ДВП от соотношения карбамида и этиленгликоля

Соотношение компонентов, моли		Плотность, кг/м ³	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Водопоглощение за 24 ч, %	Набухание за 24 ч, %
карбамид	этиленгликоль				
1	-	1043,4	57,8	59,8	53,2
1	1	1092,9	63,4	52,5	50,6
2	1	1088,2	67,1	45,9	46,1
3	1	1111,1	68,3	32,8	33,8

Таблица 2
Зависимость свойств ДВП от соотношения
карбамида и дикарбоновых кислот

Соотношение компонентов, моли		Плотность, кг/м ³	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Водопоглощение за 24 ч, %	Набухание за 24 ч, %
карбамид	ДКК				
1	-	1043,4	57,8	59,8	53,2
	Малеиновая кислота				
1	1	1075,3	55,7	40,2	39,3
2	1	1087,3	56,2	39,0	35,6
3	1	1073,7	65,9	38,1	30,82
	Фталевая кислота				
1	1	1066,1	63,6	49,1	39,8
2	1	1080,2	66,6	46,7	38,6
3	1	1087,6	66,5	49,8	40,2

В сравнении с обработкой карбамидом обработка модифицированной смесью (как в случае применения малеиновой, так и фталевой кислот) позволяет получать плиты с более высокими показателями физико-механических свойств. Оптимальными можно считать соотношения карбамид:ДКК 3:1, 2:1.

Исследованные модифицирующие составы позволяют получать плиты с прочностью, значительно превосходящей прочность по тре-

Электронный архив УГЛТУ

бованиям ГОСТ на сверхтвердые плиты марки СГс-500. Введение 1% парафина способствует повышению гидрофобности (табл. 3).

Таблица 3
Влияние гидрофобизатора на свойства ДВП

Модифицирующий состав*	Плотность, кг/м ³	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Водопоглощение за 24 ч, %	Набухание за 24 ч, %
-	953,2	23,4	185,3	140,3
Карбамид:этиленгликоль	1136,4	76,1	20,4	17,5
Карбамид:малеиновая кислота	1137,8	72,8	22,9	17,4
Карбамид:фталевая кислота	1145,9	62,9	21,6	15,6

* Соотношение в молях 3:1.

В табл. 3 для сравнения даны показатели физико-механических свойств образцов, изготовленных из необработанного волокна, которые свидетельствуют о том, что модификация свойств волокна увеличивает почти втрое прочность и более чем в 7...8 раз гидрофобность.

Изучали возможность повышения качества плит при нанесении состава на поверхность. Состав был нанесен в том же количестве, что и в массу плиты в виде 30-процентного раствора. В табл. 4 представлены показатели физико-механических свойств плит с модифицирующими составами при оптимальном соотношении компонентов. Нанесение состава на поверхность позволяет получать плиты с такими же свойствами, что и при обработке всей массы волокна.

Нанесение состава на поверхность плиты значительно улучшает качество поверхности. Определение азота в образцах показало, что в верхнем слое его в 5...10 раз больше, чем в нижнем (табл. 5) (для анализа снимали 1 мм верхнего и 1 мм нижнего слоев плиты). За счет модифицирующего состава поверхность плиты имеет более высокое сопротивление истиранию. Потери массы при истирании верхних слоев плиты равны 10...16%, нижних - 16...20% (см. табл. 5).

Таким образом, нанесением модифицирующего состава на поверхность ковра перед прессованием можно снизить рыклость верхних слоев плиты.

При замене смолы СФЖ-3014 модифицирующим составом на осно-

Электронный архив УГЛТУ

Таблица 4

Зависимость свойств плит от обработки их поверхности модифицирующими составами

Модифицирующий состав ^x	Плотность, кг/м ³	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Водопоглощение за 24 ч, %	Набухание за 24 ч, %
Карбамид	1097,5	50,9	46,5	45,1
Карбамид:этиленгликоль	1132,2	53,7	44,4	45,4
Карбамид:малеиновая кислота	1110,3	57,7	39,8	40,5
Карбамид:фталевая кислота	1133,2	60,6	44,8	45,0

^xСоотношение в молях 3:1.

Таблица 5

Сравнительная характеристика верхнего и нижнего слоев модифицированных плит

Модифицирующий состав ^x	Количество азота, %		Истирание, %	
	верхний слой	нижний слой	верхний слой	нижний слой
Карбамид	8,36	0,60	13,31	19,61
Карбамид:этиленгликоль	4,90	0,48	16,61	21,19
Карбамид:малеиновая кислота	2,84	0,54	10,84	16,24
Карбамид:фталевая кислота	3,24	0,40	10,13	16,59

^xСоотношение в молях 3:1.

ве карбамида и этиленгликоля экономический эффект при мощности предприятия 25 млн.м² в год составляет 445 тыс. руб. Применение разработанных составов значительно улучшает условия труда, так как модифицирующие составы способствуют выделению в атмосферу меньших количеств аммиака и большему связыванию применяемых реагентов с древесным комплексом.

Таким образом, показана возможность замены дефицитной и токсичной смолы СРЖ-3014 модифицирующим составом, представляющим собой продукт конденсации карбамида с этиленгликолем или дикарбоновыми кислотами при мольном соотношении 3:1. Применение 5% модифицирующего состава в пересчете на сухие вещества позволяет изготавливать ДВП, отвечающие требованиям ГОСТ 19592-74 на марки плит Тс-450 и СТс-500.

Электронный архив УГЛТУ

Литература

1. Гамова И.А. Исследование и разработка способов получения древесноволокнистых плит и пластиков повышенной прочности водостойкости: Дис. канд. техн. наук. - Л., 1968.
2. Гамова И.А., Солечник Н.Я. Взаимодействие моносахаридов с мочевиной//Гидролизная и лесохимическая промышленность, 1968. - № 7.
3. Гамова И.А., Полещук С.Ф., Солечник Н.Я. Применение мочевины в производстве древесноволокнистых плит//Химическая переработка древесины, 1968. - № 21.
4. Шпакова Н.Г. Синтез и гидролиз гликозил-мочевины//ЖПХ, 1965. - Т.40. - № 1.
5. Зотов А.Т. Мочевина. - М.: Госхимиздат, 1963.
6. Мальцева Т.В., Гамова И.А., Эльбюрг А.А. Модификация свойств древесноволокнистых плит продуктами взаимодействия карбамида со спиртами//Лесной журнал, 1981. - № 6.

УДК 674.817-41

З.И.Гребенкина, Н.А.Жуков
(Кировский политехнический институт),
Г.В.Медведева, Г.К.Уткин
(Уральский лесотехнический институт),
В.В.Коротков
(«Севгипробиосинтез»),
П.Н.Марченко
(ВПО «Вятские Поляны»)

ИЗВЛЕЧЕНИЕ САХАРОВ ИЗ ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТОЙ МАССЫ

При производстве древесноволокнистых плит (ДВП) мокрым способом в сточные воды уходят ценные органические вещества, в частности углеводы, образующиеся в результате химических процессов, протекающих во время пропарки щепы и размола ее на волокно.

Путем упаривания избытка оборотных вод производства древесноволокнистых плит шведская фирма АССИ производит в течение ряда лет кормовой продукт под названием «древесная меласса», сухое вещество которого на 60% состоит из углеводов [1].

Соответствующий аналог был получен в лабораторных условиях при упаривании сточных вод Княжпогостского завода ДВП Коми АССР в 1982 г. Продукт, имеющий влажность 32,6%, характеризовался следующим составом, %: легкорастворимые углеводы - 25,4, протеин - 2,25, сырой жир - 2,25, клетчатка - 5,7, зола - 5,61. В золе обнаружены кальций, фосфор, калий и другие микроэлементы.

Приведенные данные свидетельствуют о возможности использования сточных вод производства ДВП в качестве источника получения углеводных кормовых добавок. Однако содержание сахаров в сточных водах с этой точки зрения невелико, и требуются значительные энергетические затраты на их концентрирование.

В ряде зарубежных работ [2, 3, 4] рассмотрены различные варианты переработки древесины, позволяющие одновременно получать сахара и древесноволокнистые плиты. Так, фирма "*Masonite Corp*" в 1974 г. изготовила и реализовала фермерам 90 тыс. т кормового продукта, содержащего гемицеллюлозы [2]. Продукт получали путем обработки водяным паром щепы листовых пород в котлах без добавления химикатов. Экстракт упаривали и нейтрализовали, остаток (целлолигнин) перерабатывали в волокнистые плиты.

В отечественной практике для завода ДВП Братского ЛПК СибНИИЦКом разработана рациональная система водопотребления, которая предусматривает утилизацию сахаров путем использования для производства дрожжей [5].

Авторами данной статьи предлагается повысить содержание сахаров в древесной массе путем пропитки щепы раствором минеральной кислоты перед ее пропаркой и размолом [6, 7, 8]. Учитывая, что полисахариды исходного сырья имеют различную способность к гидролизу, необходимо было подобрать такие условия обработки, при которых гидролизуется и переходит в раствор максимальное возможное количество гемицеллюлозы без ухудшения волокнистой структуры размолотой древесины.

В лабораторных условиях изучалось влияние расхода серной кислоты на качество и состав древесноволокнистой массы. В качестве сырья использовалась щепа березы и хвойных пород. Сырье, имеющее влажность 9%, предварительно пропитывалось раствором серной кислоты (гидромодуль 5) в течение 8 ч. Пропитанная щепа, содержащая 0,12...0,48% серной кислоты (моно-

Электронный архив УГЛТУ

гидрата к абсолютно сухому веществу), подвергалась пропарке и размолу в лабораторном дефибраторе в среде насыщенного водяного пара при температуре 165°C. При этой температуре для получения степени помола, близкой к производственной, время пропарки составляло 15 мин, размолы - 12 с.

Степень помола оценивалась с помощью прибора "Дефибратор-секунда". Структура волокна изучалась с помощью увеличительного приспособления "Пентакта", и рассчитывалась средняя длина волокон.

Из данных, представленных на рис. 1, 2, видно, что увеличение содержания катализатора до 0,19% приводит к повышению водорастворимых углеводов до II (береза) и 7% (хвойная древесина). Количество моносахаридов при этом составляет 9 и 6,1% соответственно. При таком содержании кислоты степень помола и приведенная длина частиц массы изменяются незначительно. Повышение расхода кислоты до 0,48% хотя и способствует некоторому увеличению выхода сахаров, однако характеристика древесноволокнистой массы значительно ухудшается (см. рис. 1).

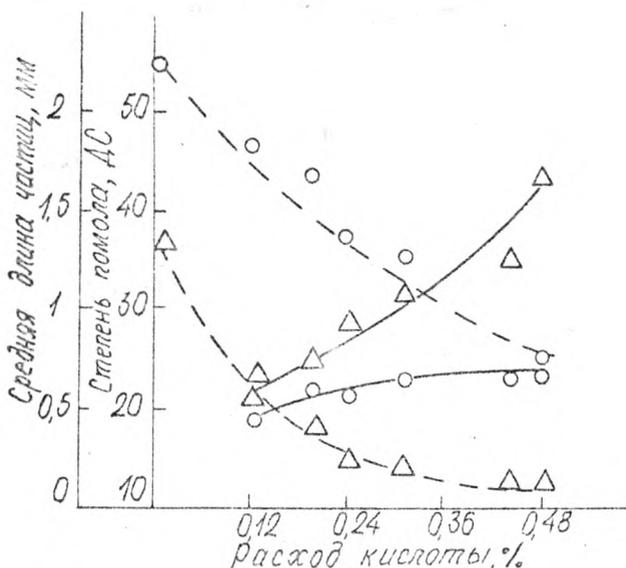


Рис. 1. Характеристика древесноволокнистой массы:

- - хвойная древесина; Δ - древесина березы;
- - степень помола; - - - - средняя длина волокон

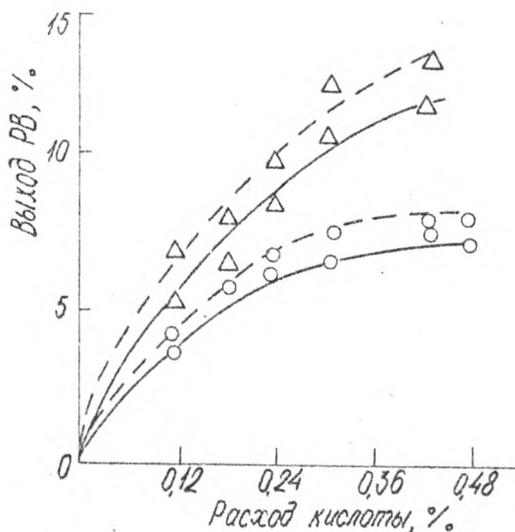


Рис.2. Зависимость выхода РВ от расхода кислоты:

— РВ до инверсии; - - РВ после инверсии;

○ - хвойная древесина; Δ - древесина березы

Таким образом, при пропаривании и размоле щепы в присутствии 0,19% серной кислоты можно получить массу, удовлетворяющую требованиям производства ДВП и содержащую не менее 7% водорастворимых углеводов.

Данный вывод был проверен при проведении опытно-промышленных испытаний в цехе ДВП "Вятские Поляны". При этом изучалось также влияние удаления водорастворимых продуктов гидролиза из древесной массы на качество получаемых ДВП.

В качестве сырья использовалась щепа, состоящая из древесины лиственных 50% и хвойных 50% пород. Рабочая концентрация серной кислоты в дефибраторе составляла около 0,06%, т.е. расход ее составлял примерно 0,1% (по моногидрату по отношению к абсолютно сухой древесине), что оказалось несколько ниже по сравнению с лабораторными исследованиями. Температура в пропарочной камере составляла 185...190°C, давление 1,1...1,2 МПа, время пропарки - 4 мин.

Древесноволокнистая масса отмывалась от водорастворимых компонентов вручную на специальных ситах, затем подавалась на

Электронный архив УГЛТУ

проклейку, после чего формировался ковер и проводилось прессование плиты по обычной технологии. В идентичных условиях, но без применения катализатора были приготовлены контрольные плиты. Влияние ручного перемешивания волокнистой массы одинаково сказывалось на прочности как опытных, так и контрольных плит. Данные по выходу сахаров и физико-механические показатели полученных плит приведены ниже.

	Контроль- ная масса	Масса, получен- ная в присут- ствии катали- затора
Моносахариды, %.....	1,1	3,1
Водорастворимые углеводы, %.....	2,53	7,0
Помол, ДС.....	22,5	22,0
Предел прочности при изгибе, МПа	21,4	27,4
Плотность, кг/м ³	967	1001
Водопоглощение за 24 ч, %.....	28,4	19,3
Набухание по толщине за 24 ч, %...	21,2	16,2
Толщина, мм.....	2,0	2,0

Результаты опытно-промышленных испытаний свидетельствуют о том, что даже при незначительном содержании катализатора (0,1% от абсолютно сухого вещества) в процессе пропарки и размола щепы можно получить 7,0% водорастворимых углеводов. При этом качество древесной массы не ухудшается. Удаление продуктов частичного гидролиза гемицеллюлоз положительно сказывается на водостойкости плит: водопоглощение и набухание снижаются по сравнению с контрольными данными и ГОСТ.

Так как промывка и перемешивание массы осуществлялись вручную, что не могло не отразиться на качестве свайлачивания волокон массы, полученные плиты (как опытные, так и контрольные) нельзя сравнивать по прочности с плитами, полученными на потоке по обычной технологии. Тем не менее, отмечая разницу в прочности плит из отмытой массы и контрольной, можно ожидать, что в условиях машинного перемешивания отмытой волокнистой массы (например, в конической мельнице) полученные плиты будут значительно превышать показатели ГОСТ не только по водостойкости, но и по прочности.

Дальнейшие исследования были посвящены вопросу извлечения продуктов частичного гидролиза из древесно-волокнистой массы. Изучались влияния гидромодуля, температуры экстрагирующего

Электронный архив УГЛТУ

агента (в данном случае воды), количества циклов рециркуляции на степень извлечения сахаров.

В связи с тем, что в производстве ДВП в качестве сырья чаще всего используется смесь различных пород древесины, для проведения экспериментов использовалась щепа, состоящая из смеси хвойной древесины и березы, взятая в следующих соотношениях, %:
I - 70:30; II - 50:50; III - 30:70.

Сырье пропитывалось слабым раствором серной кислоты в количестве 0,2%, после чего в лабораторных условиях производилось пропаривание и размол. Полученная масса имела степень помола, ДС:
I - 22,8; II - 24,0; III - 27,0.

Извлечение водорастворимых веществ, в том числе углеводов, из полученной массы производилось водой при температурах 25 и 100°C. Исследования показали, что температура воды мало влияет на скорость и степень извлечения сахаров; они уже за 10 мин практически все переходят в раствор. Количество водорастворимых веществ при повышении температуры несколько увеличивается за счет перехода в раствор соединений неуглеводного состава (пектиновых, дубильных, красящих и других веществ), см. таблицу.

Вещества, экстрагируемые водой

Вещества	Содержание, % от абсолютно сухого вещества при породном составе сырья		
	I	II	III
Водорастворимые, экстрагируемые при температуре, °С:			
25	11,23	12,50	16,24
100	13,49	17,10	19,50
в том числе углеводы	6,97	7,90	11,01

Поэтому для извлечения сахаров нет необходимости повышать температуру воды, тем более что доброкачественность экстрактов (отношение РВ к сухим веществам), предназначенных для получения кормовых продуктов, с увеличением температуры ухудшается.

Существенное влияние на извлечение сахаров оказывает количество взятой для экстрагирования воды, т.е. гидромодуль ГМ (отношение массы жидкости к массе абсолютно сухого вещества). При малых ГМ (меньше 5) древесноволокнистая масса не полностью смачивается водой из-за сильно развитой поверхности и не создаются необходимые для экстрагирования сахаров условия.

Электронный архив УГЛТУ

Изучалась двухступенчатая схема экстрагирования сахаров с различным ГМ и рециркуляцией экстрагента на каждой ступени (рис. 3).

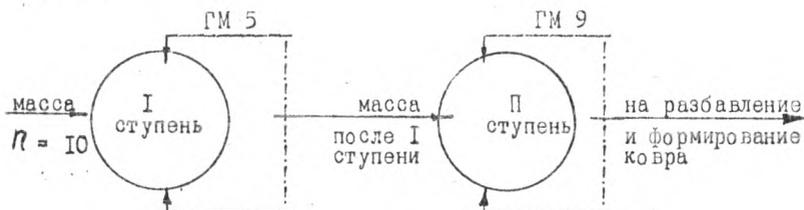


Рис. 3. Схема двухступенчатого экстрагирования сахаров

Экстрагирование по схеме осуществлялось следующим образом. Масса заливалась пятикратным количеством воды, перемешивалась в течение 5...10 мин и отфильтровывалась.

Фильтрат возвращался для экстрагирования сахаров из последующей пробы. Масса передавалась на вторую ступень экстрагирования, где извлечение сахаров осуществлялось при ГМ 9. Всего по схеме пропусклось 10 проб каждого состава, и соответственно число циклов рециркуляции экстрагента на каждой ступени экстрагирования равнялось 10.

Изменение содержания РВ в растворе и степень извлечения на каждой ступени экстрагирования в зависимости от числа циклов рециркуляции показаны на рис. 4 и 5. При одном обороте экстрагента извлекается при ГМ 5 на первой ступени около 50, а при ГМ 9 на второй ступени - до 93% сахаров. Содержание РВ в растворе растет с увеличением числа циклов рециркуляции до 5, далее практически не изменяется. После 5...6 оборотов раствора сахаров степень извлечения приближается к нулю. Эта закономерность характерна для обеих ступеней экстрагирования и для всех исследуемых составов древесины.

Максимальная концентрация сахаров в растворе достигается после 4...5 циклов и составляет на первой ступени 2,4, а на второй - 1,4%.

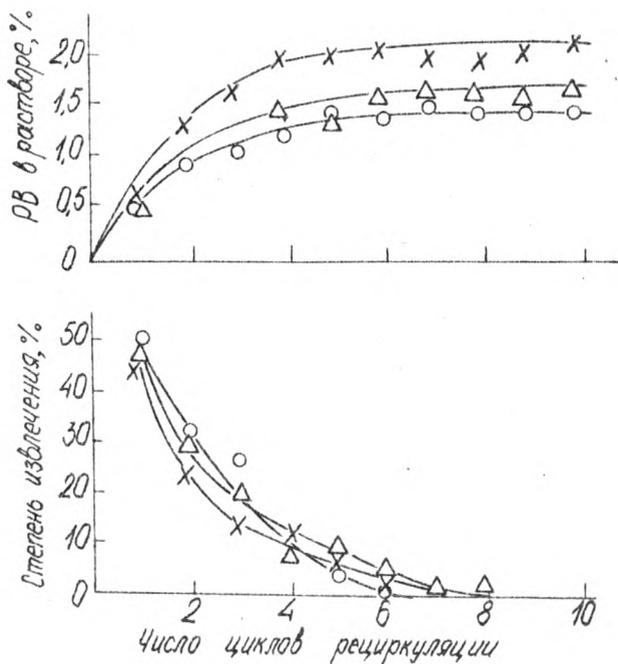


Рис. 4. Зависимость РВ в растворе и степени извлечения от числа циклов рециркуляции на первой ступени:

- - 70% хвойной + 30% березы;
- △ - 50% хвойной + 50% березы;
- × - 30% хвойной + 70% березы

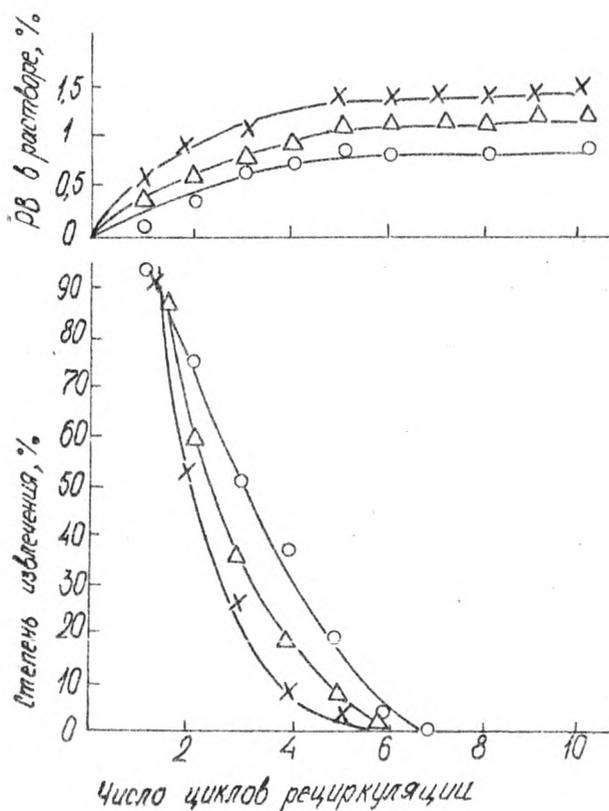


Рис. 5. Зависимость РВ в растворе и степени извлечения от числа циклов рециркуляции на второй ступени:

- - 70% хвойной + 30% березы;
- △ - 50% хвойной + 50% березы;
- × - 30% хвойной + 70% березы

Электронный архив УГЛТУ

Выводы

1. Пропарка и размол щепы в присутствии 0,2% серной кислоты (в расчете на моногидрат) позволяет получать 7...9% от абсолютно сухого вещества низкомолекулярных углеводов и древесную массу, соответствующую требованиям производства ДВП.
2. Совмещение процессов изготовления ДВП и получения сахаросодержащего раствора способствует более полному использованию древесного сырья, так как позволяет без ущерба для качества плит дополнительно получать кормовой продукт.
3. Извлечение сахаров из древесноволокнистой массы предлагается проводить по двухступенчатой схеме с различными гидромодулем и рециркуляцией раствора на каждой ступени. Увеличение числа циклов рециркуляции раствора при экстрагировании больше пяти нецелесообразно.

Литература

1. Сольман С. Производство мелассы в Швеции: Советско-шведский симпозиум, 1979 г.
2. *Calloway D. Growing role of wood products the liberstock funding field // Pulp and Pap., - Vol. 49, N 9, - P. 104-105.*
3. *Animal foodstuffs from wood made by Swedish researchers // World Wood, 1976. - Vol. 17, - N 3, - P. 7.*
4. *Cerowford D., Anthony W., Harris R. Evaluation hemicellulose extract as cattle feed // J. of Animal Science, 1978. - Vol. 48. - P. 32-40.*
5. Данилов Г.Е. Обратное водоснабжение на заводе древесноволокнистых плит Братского ЛПК // ВНИИПИЭлеспром. Плиты и фанера. - 1983. - Вып. 18. - С. 27-29.
6. О возможности получения кормовых продуктов в условиях промышленного производства древесноволокнистых плит / Жуков Н.А., Коротков В.В., Марченко П.Н. и др. // Тезисы докладов Всесоюзной конференции "Перспективы увеличения выпуска продукции для сельского хозяйства на базе широкого использования отходов целлюлозно-бумажного, деревообрабатывающего и лесохимического производств". - Л., 1983. - С. 62-64.

7. А. с. ИЮ2827 СССР.МКИ³ 02I В I/02. Способ получения древесно-волоконистой массы/В.В.Коротков, Н.А.Жуков, В.Д.Гельфанд и др.(СССР)//Открытия. Изобретения. - 1984. - № 26. - С.64.
8. А. с. ИЮ5318 СССР.МКИ³ В 29 j 5/00. Способ изготовления древесноволокнистых плит/В.В.Коротков, Г.К.Уткин, Г.В.Медведева и др.(СССР)//Открытия. Изобретения. - 1984. - № 28. - С.35.

ДК 547.28I.I:674.8I5

Т.К.Капс, Т.К.Варес
(Таллинский политехнический
институт)

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВОБОДНОГО ФОРМАЛЬДЕГИДА В ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТАХ

В настоящее время аналитические методы определения свободного формальдегида можно разделить на две основные группы: эмиссионный и перфораторный.

Эмиссионный метод [1,2] определения свободного формальдегида основан на изучении динамики выделения этого токсичного вещества из древесностружечных плит (ДСП) в атмосферу и тем самым имитирует реальные условия эксплуатации материала. Однако методика эксперимента предусматривает длительные испытания (до 10 сут). При этом воспроизводимость результатов часто неудовлетворительна, особенно при малых концентрациях свободного формальдегида.

Перфораторный метод [3] требует сравнительно мало времени (несколько часов) и отличается хорошей воспроизводимостью. Эмпирическая взаимосвязь между результатами, полученными при использовании перфораторного и эмиссионного методов, представлена в работе [4], но в литературе до сих пор не имеется данных о зависимости количества свободного формальдегида, выделяющегося из ДСП, от температуры и продолжительности эксперимента.

В настоящей работе объектом исследований была трехслойная ДСП плотностью 680 кг/м³, влажностью 8,5% и возрастом 1,5 м-ца. Плита изготовлена на основе смолы КФ-МГ с содержанием свободного формальдегида 0,3%, расходом смолы 126,4 кг/м³ плиты. Опре-

деление свободного формальдегида проводили перфораторным методом по стандарту рЭ EN 120 , в соответствии с которым удаление формальдегида из образцов ДСП осуществляется толуолом в течение 2 ч.

В данной работе для экстрагирования формальдегида, кроме толуола, использовались бензол и о-ксилол. Продолжительность опытов с этими экстрагентами составляла 12 ч. Концентрация водных растворов формальдегида определялась йодометрически.

Результаты экспериментов представлены в таблице, где приведено количество формальдегида, содержащегося в пробах, взятых через определенные промежутки времени. Полученные данные показывают, что количество выделяющегося из ДСП формальдегида зависит от температуры экстракции (рис. 1). При повышении температуры скорость выделения формальдегида увеличивается.

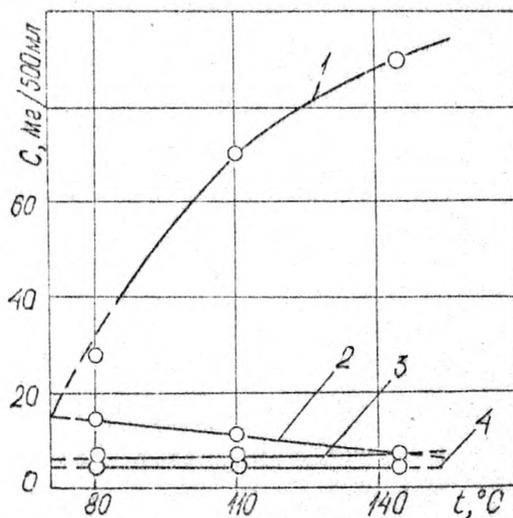


Рис. 1. Зависимость выделения формальдегида в перфораторе от температуры и продолжительности опыта 2(1), 4(2), 6(3) и 8 ч (4)

Так, установлено, что через следующие два часа после проведения эксперимента по стандарту выделяется дополнительно при температуре 80°C (экстракция бензолом) 47%, 110°C (экстракция толуолом) 15%, 144°C (экстракция о-ксилолом) 6% формальдегида.

Количество формальдегида в пробах, взятых с интервалом 2 ч, уменьшается и приближается к соответствующим величинам натуральной неосмоленной стружки. Выделение свободного формальдегида из смолы практически заканчивается при температуре 144°C через 8 ч экстрагирования, а при более низкой температуре этот процесс замедляется.

С целью более точного исследования скорости выделения формальдегида в перфораторе экстрагировали образцы ДСП в толуоле в течение 5 ч. Пробы брались с интервалом 0,5 и 1,0 ч. Полученные данные показали, что наибольшее количество формальдегида выделяется в первый час экстрагирования (72% от количества формальдегида, выделившегося при стандартном перфораторном опыте).

В таблице также приведены суммарные количества выделяющегося формальдегида C_k , пересчитанные на 100 г абсолютно сухой ДСП. Величина C_k показывает зависимость количества выделяющегося

Продолжительность опыта, ч	Содержание формальдегида C , мг/500 мл воды, при температуре, °C			Содержание формальдегида натуральной стружки C , мг/500 мл	Содержание формальдегида C_k ДСП, при температуре, °C		
	80	110	144		80	110	144
2	27,2	69,1	88,2	5,3	27,3	74,7	93,8
4	12,8	10,4	6,2	3,2	41,0	85,1	99,4
6	5,4	6,0	6,9	2,6	45,4	91,1	106,7
8	4,1	3,3	5,7	2,7	50,5	94,4	112,8
10	3,9	4,6	2,7	-	54,6	99,1	115,7
12	3,8	3,4	2,8	-	58,7	102,7	118,6
14	-	-	2,7	-	-	-	121,5

формальдегида от продолжительности эксперимента по перфораторному методу (рис. 2). Как уже отмечалось выше, количество выделенного формальдегида зависит от температуры и возрастает по экспоненциальному закону с увеличением продолжительности экстрагирования. Выделение формальдегида можно описать эмпирическим уравнением

$$C_k = 0,0005 \tau^{0,45} \cdot t^{2,36},$$

где τ - время опыта, ч; t - температура, °C.

Таким образом, при температуре 144°C в течение 2 ч выделяется свободный формальдегид, содержащийся в плите. Дальней-

шее его выделение происходит вследствие частичной деструкции смолы при такой температуре. При температуре 110°C скорость выделения свободного формальдегида меньше, а процесс этот продолжается и после окончания стандартного эксперимента. При температуре 80°C выделение формальдегида из связующего может продолжаться долго.

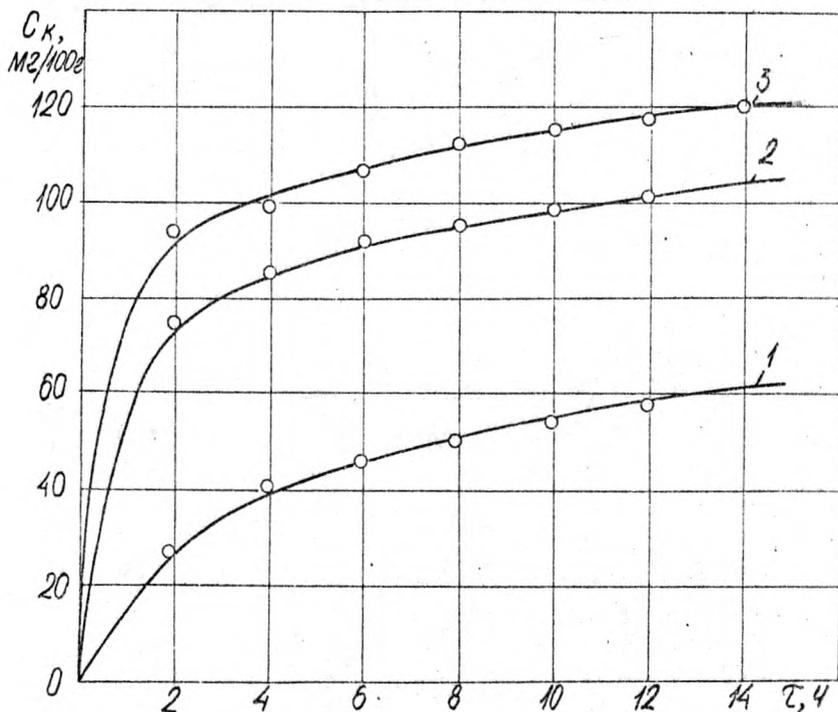


Рис.2. Зависимость выделения формальдегида от продолжительности перфораторного опыта при температурах 80(1), 110(2), и 144°C(3)

Эмиссия свободного формальдегида из этой же ДСП в окружающую среду (измерялась при помощи камеры КТК-300) составляла только 0,02% от содержания формальдегида в плите по перфораторному методу. Можно предположить, что свободный формальдегид присутствует в плитах в виде водного раствора, который находится в клеточных стенках древесины. Такой раствор содержит примерно 65% мономерного метиленгликоля, 28 димера и 7 три- и тетра-

мера [5]. Над таким раствором находится в состоянии динамического равновесия 0,02% газового формальдегида [6]. Важно отметить, что воздух над ДСП в эмиссионной камере при равновесном состоянии действительно содержал только 0,02% формальдегида от значения, полученного в перфораторе.

Выводы

1. Количество выделяющегося из ДСП формальдегида в перфораторе зависит от времени и температуры кипения экстрагента.
2. Для описания динамики выделения свободного формальдегида в перфораторе составлена математическая модель.
3. Свободный формальдегид, который определяется эмиссионным методом, существует в ДСП в виде равновесной паровой фазы в системе древесина - вода - моно- и полиметилгликоль.

Литература

1. Myers G.E., Nagaoka M. Formaldehyde Emission: Methods of Measurement and Effects of Several Particleboard Variables // *Wood Science* 1981. - Vol. 13, N. 3. - P. 140-150.
2. Myers G.E., Nagaoka M. Emission of Formaldehyde by Particleboard: Effect of Ventilation Rate and Loading on Air-contamination Levels Forest Products Journal 1981. - Vol. 31, N. 7. - P. 39-41.
3. Roffaël E. Messung der Formaldehydabgabe. Praxisnahe Methode zur Ermittlung der Formaldehydabgabe harnstoffharzgebundener Spanplatten für das Bauwesen // *Holz-Zentralblatt*, 1975 - N. 111.
4. Barghoorn A.W. Herstell- und anwendungstechnische Massnahmen im Zusammenhang mit formaldehyd bei Spanplatten // *Holz-Zentralblatt*, 1979. - N. 108.
5. Lebotlan D. J., Mechin B.G., Marlin G. J. Proton and Carbon-13 NMR Spectrometry of Formaldehyde in Water // *Analytical Chemistry*, 1983. - Vol. 55. - P. 587-591.
6. Moedritzer K., Van Wazer J.R. Equilibria between Cyclic and Linear Molecules in Aqueous Formaldehyde // *J. Phys. Chem.* 1968. - Vol. 70. - P. 2025-2029.

УДК 678.6

В.И.Азаров, И.Н.Ковернинский, Г.В.Зайцева
(Московский лесотехнический институт)

СИНТЕЗ ЛИГНОКАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ

В качестве клеев и связующих в деревообрабатывающей промышленности, как известно, особенно широкое применение нашли карбамидоформальдегидные смолы. Успешное применение карбамидных клеев обусловлено их ценными технологическими свойствами: высокой адгезией и скоростью отверждения, простотой и удобством применения. Однако карбамидоформальдегидные смолы имеют ряд отрицательных свойств, таких как малая стабильность растворов при хранении, большая хрупкость и отсутствие водостойкости отвержденных полимеров, особенно при совместном воздействии высокой температуры и влажности, а также высокая токсичность.

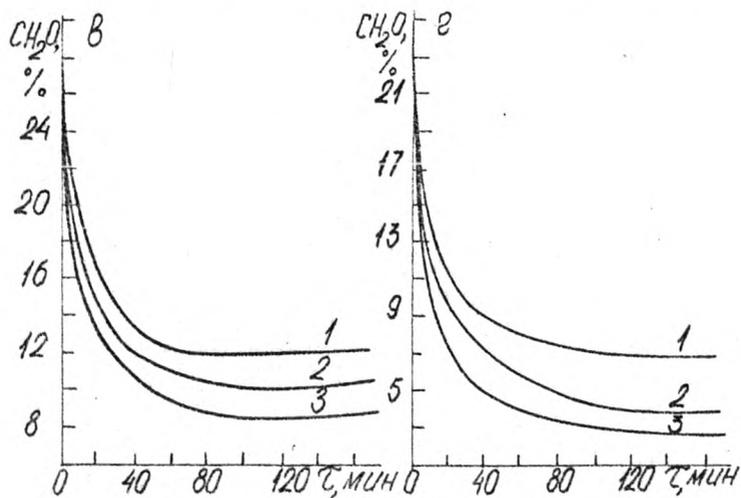
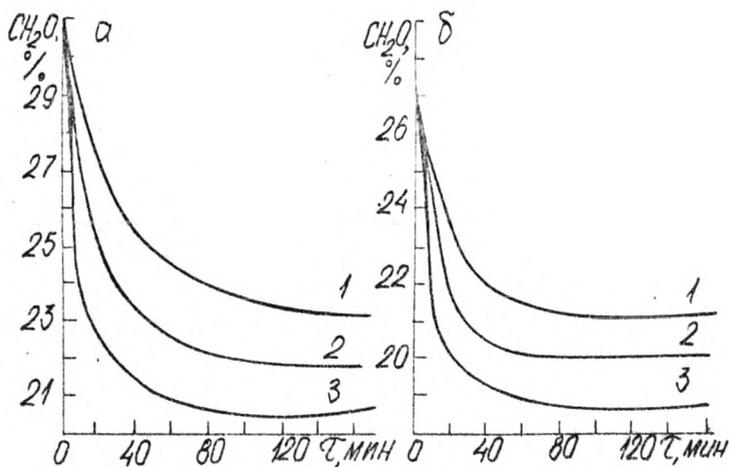
Для улучшения физико-механических показателей карбамидоформальдегидных смол их модифицируют. Известен положительный опыт модификации карбамидоформальдегидных смол щелочным сульфатным лигнином [1]. Полученные лигнокарбамидоформальдегидные смолы обладают низкой токсичностью, отличаются высокой стабильностью при хранении, клеевые соединения на их основе имеют повышенную водостойкость по сравнению с обычными карбамидоформальдегидными клеями. В данной работе приводятся данные по исследованию закономерностей синтеза смол, модифицированных сульфатным лигнином, устанавливаются кинетические зависимости процесса.

Известно, что основным способом получения карбамидоформальдегидных смол является конденсация исходных мономеров в условиях переменного значения pH сначала в нейтральной или слабощелочной среде, где происходит образование метилольных производных карбамида, а затем в кислой, где образуются олигомерные продукты [2, 3, 4].

Первая стадия взаимодействия щелочного сульфатного лигнина и формальдегида изучалась в щелочной среде. Для получения сравнимых результатов при тех же условиях были исследованы реакции карбамида с формальдегидом.

Исследования проводили при массовом соотношении карбамида и лигнина к формальдегиду 1:1, 1:2, температурах 75, 85, 95°C и pH реакционной среды 9, 5.

На рисунке показано изменение содержания свободного форм-



Изменение содержания свободного формальдегида во времени в зависимости от температуры: 1 - 75, 2 - 85, 3 - 95°C при соотношении компонентов 1:2 (а, в), 1:1 (б, г) в системах щелочной сульфатный лигнин-формальдегид (а, б); карбамид-формальдегид (в, г)

Электронный архив УГЛТУ

альдегида во времени в зависимости от температуры.

Из полученных кинетических зависимостей были определены константы скоростей реакций (таблица).

Константы скоростей (л/(м·мин) исследуемых реакций

Температура проведения реакции, °С	Взаимодействующие компоненты		
	карбамид:формальдегид	лигнин:формальдегид	
I	95	$0,260 \cdot 10^{-1}$	$0,307 \cdot 10^{-2}$
	85	$0,190 \cdot 10^{-1}$	$0,143 \cdot 10^{-2}$
	75	$0,129 \cdot 10^{-1}$	$0,095 \cdot 10^{-2}$
II	95	$0,164 \cdot 10^{-1}$	$0,239 \cdot 10^{-2}$
	85	$0,095 \cdot 10^{-1}$	$0,119 \cdot 10^{-2}$
	75	$0,060 \cdot 10^{-1}$	$0,079 \cdot 10^{-2}$

Примечание. Массовое соотношение компонентов I - I:I;
II - I:2.

Экспериментальные данные таблицы показывают, что константа скорости взаимодействия карбамида и формальдегида на порядок выше константы скорости взаимодействия щелочного сульфатного лигнина и формальдегида. Поэтому при совместной конденсации щелочного сульфатного лигнина, карбамида и формальдегида в первую очередь будет протекать реакция карбамида с формальдегидом.

Это обстоятельство определяет стадийность процесса и очередность загрузки исходных компонентов. Поэтому щелочной сульфатный лигнин вводили на первой стадии синтеза, а карбамид добавляли в реакционную смесь после образования продуктов взаимодействия щелочного лигнина и формальдегида.

Полученные кинетические кривые показывают, что процесс взаимодействия щелочного сульфатного лигнина и формальдегида до установления равновесия протекает практически за 40...50 мин. Исходя из этого, карбамид вводили в реакцию спустя 50 мин от начала синтеза. К моменту введения карбамида pH реакционной среды снижалась до 7,2...7,6 и была оптимальной для образования метилольных производных карбамида [4].

Синтез карбамидных смол обычно проводят при ступенчатом подъеме температуры до 100°C [5]. Данные исследований влияния температуры на скорость синтеза показали возрастание скорости с увеличением температуры. В исследуемом диапазоне температур (75...95°C) максимального значения скорость синтеза достигает при

Электронный архив УГЛТУ

температуре 95°C. Эта температура рекомендуется для ведения синтеза лигнокарбаминоформальдегидных смол.

На основании результатов исследований предлагается следующий режим получения лигнокарбаминоформальдегидной смолы: 1 стадия – взаимодействие щелочного сульфатного лигнина с формальдегидом в щелочной среде при температуре 95°C в течение 50 мин; 2 стадия – введение в реакцию карбамида и выдержка реакционной смеси при температуре 95°C в течение 60 мин; 3 стадия – снижение pH реакционной среды до 5,6...6,0 и ведение реакции конденсации при температуре 95°C в течение 60 мин.

По предлагаемому режиму была получена лигнокарбаминоформальдегидная смола при следующем соотношении компонентов: К:Ф = 1:1,8, щелочной сульфатный лигнин – 10% от общей массы карбамида и формальдегида.

Для сравнения были синтезированы контрольные смолы: лигнокарбаминоформальдегидная смола с одновременной загрузкой щелочного сульфатного лигнина и карбамида на первой стадии синтеза и лигнокарбаминоформальдегидная смола без добавки лигнина. Контрольные смолы синтезированы по предлагаемому режиму при том же соотношении компонентов.

Показатели синтезированных смол приведены ниже.

	Смола, полученная по разработанному режиму	Контрольная смола	
		с лигнином	без лигнина
Концентрация, %.....	65,0	65,0	65,1
pH.....	7,5	7,5	7,5
Содержание свободного формальдегида, %.....	0,46	0,60	2,18
Содержание метилольных групп, %.....	13,57	11,89	14,62
Время желатинизации при 100°C, с.....	45	50	55

Анализируя приведенные данные, можно видеть, что смола, полученная по предлагаемому режиму, имеет меньшее содержание свободного формальдегида, меньшее время желатинизации при 100°C, содержит больше метилольных групп, чем контрольные смолы. Это можно объяснить тем, что при синтезе лигнокарбаминоформальдегидных смол, полученных по разработанному режиму, происходит более полное связывание формальдегида, образование более сложных разветвленных смолообразных продуктов, содержащих меньше свободного

формальдегида и быстрее отверждающихся.

Из проделанной работы можно сделать следующий вывод: щелочной сульфатный лигнин является активным компонентом карбамидоформальдегидных смол, обеспечивающим улучшение физико-химических свойств олигомеров и полимеров. Физико-химические и экологические характеристики модифицированных олигомеров и полимеров зависят от порядка загрузки исходных компонентов и от условий проведения синтеза.

Литература

1. Азаров В.И., Зайцева Г.В. Модификация карбамидоформальдегидных смол щелочным сульфатным лигнином//Исследование и комплексное использование побочных продуктов сульфатно-целлюлозного производства: Тез. докл. Всесоюзной науч.-практ. конф. Архангельск, 1983.
2. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. 2-е изд.-М.-Л.: Химия, 1966. - 768 с.
3. Вирша Э., Бжезинский П. Аминопласты. - М.: Химия, 1973. - 343 с.
4. Темкина Р.З. Синтетические клеи в деревообработке. - М.: Лесная промышленность, 1971. - 286 с.
5. Доронин Ю.Г., Свиткина М.М., Мирошниченко С.Н. Синтетические смолы в деревообработке. - М.: Лесная промышленность, 1979. - 208 с.

УДК 634.8-41:674 (0.49.2:8.41)

Г.И.Перехожих, В.А.Чернышева
(Уральский лесотехнический институт)

ИЗУЧЕНИЕ БИОСТОЙКОСТИ ДРЕВЕСНОГО ПЛАСТИКА, ПОЛУЧЕННОГО СПОСОБОМ ПЬЕЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ЛОЖНОЯДРОВОЙ ДРЕВЕСИНЫ

В работе [1] была показана возможность получения высококачественного древесного пластика путем пьезотермического воздействия на древесину березы как здоровую, так и пораженную ложным ядром, без какой-либо предварительной химической или тепловой обработки. Известно, что древесина с ложным ядром не используется (или используется в ограниченных количествах) при изготовлении большинства деталей и изделий. Модифицируя ложно-

ядровую древесину способом пьезотермической обработки, получили пластик с физико-механическими свойствами, близкими к свойствам пластика из здоровой древесины. Это позволяет применять его с равным успехом в строительстве, в качестве конструкционного и обшивочного материала, в паркетном производстве.

Для применения данного материала в строительстве необходимо изучение его стойкости к воздействию дереворазрушающих грибов. В наших исследованиях определялась биостойкость древесного пластика к пленчатому домовому грибу *Coniophora puteana*, сильно разрушающему древесину и древесные материалы. Опыты проводились в специально оборудованном боксе при относительной влажности воздуха $80 \pm 5\%$ и температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Образцы размером $15 \times 15 \times 10$ мм устанавливались на стальных иголочках с подкладками из заболони древесины сосны. После выдержки образцов на культуре гриба в течение 40 дней они вынимались из колб, очищались от грибницы, взвешивались, высушивались и снова взвешивались. По потере абсолютно сухой массы образцов, отнесенной к первоначальной абсолютно сухой массе, выраженной в процентах, судили об их относительной биостойкости:

$$M = \frac{(M_1 - M_2) \cdot 100\%}{M_1}$$

где M_1 - начальная масса образцов перед испытанием, г;

M_2 - конечная масса после испытания, г.

Данные по биостойкости исследуемых видов древесины и древесных пластиков приведены в таблице.

Как показало сравнительное определение, различий в стойкости здоровой и ложноядровой зон древесины березы к действию пленчатого домового гриба (см. таблицу) не обнаружено, что подтверждает исследования других авторов [2, 3]. Биостойкость резко возрастает, если древесина (как здоровая, так и ложноядровая) модифицирована способом пьезотермической обработки. Отношение

$\Delta M / \Delta M_{пл}$ (где ΔM и $\Delta M_{пл}$ - средние потери массы образцов натуральной древесины и пластика из нее) характеризует эффект модификации в повышении стойкости древесины к потере массы при биологическом разрушении [4]. Как видно из таблицы, эффект модификации для здоровой древесины березы составляет 4,3; для ложноядровой - 7,1.

Таким образом, химические изменения, произошедшие в древесине при ее пьезотермической обработке [1], вызвали наряду с уве-

Электронный архив УГЛТУ

Результаты определения биостойкости образцов ложно-
ядровой и здоровой древесины березы и древесных пластиков
из них

Исследуемый материал	Число испы- таний	Средняя потеря массы, $\Delta M\%$	Показатели вариационной статистики			
			$\pm \sigma$	$\pm m$	V, %	P, %
Здоровая древесина:						
высота перпендикулярна направлению волокон	15	25,38	3,51	0,91	13,82	3,59
высота параллельна на- правлению волокон	15	22,55	2,75	0,71	12,21	3,15
Ложноядровая древесина:						
высота перпендикулярна направлению волокон	15	23,43	2,35	0,61	10,02	2,60
высота параллельна на- правлению волокон	15	22,86	3,41	0,88	14,92	3,85
Пластик:						
из здоровой древесины	15	5,53	2,05	0,53	35,98	9,58
из ложноядровой древеси- ны	18	3,25	1,09	0,26	33,50	8,00

личением прочности и водостойкости, существенное повышение стойкости к разрушающему воздействию пленчатого домового гриба. Различия в химическом составе ложного ядра и заболони древесины березы обусловили не только смягчение технологических параметров пьезотермического воздействия, но и увеличение эффекта модификации для ложноядровой древесины. Обладая высокой противогнилостной стойкостью, древесный пластик, полученный способом пьезотермической обработки, вряд ли будет нуждаться в специальной дополнительной защите от гниения.

Литература

1. Получение пластика из древесины березы с ложным ядром / Перехожих Г.И., Лазарева А.Д., Коршунова Н.И., Петри В.Н. // Технология древесных плит и пластиков. - Свердловск, 1979. (Междуз. сб., вып. 4).
2. Соловьев Ф.А. О стойкости древесины с ложным ядром некоторых лиственных пород к гниению от домового гриба // Тр. ин-та биологии УФАИ. - Свердловск, 1960. - Вып. 15.
3. Ванин С.И. Физико-механические свойства древесины березы с красниной // Тр. ЛЛТА. - Л. 1949. - № 65.

4. Методы физико-механических испытаний модифицированной древесины /Под ред. Ю.М.Иванова. - М. 1973.

УДК 628.1:678.6

М.Д.Бабина, Г.И.Попова, Л.П.Белова,
И.И.Перескокова, Л.А.Наумова
(Уральский лесотехнический институт),
И.Т.Матюшин, С.Б.Казakov, В.Н.Баковкин
(ВНИИДрев)

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ ДРЕВЕСНО-СТРУЖЕЧНЫХ ПЛИГ (ДСП)

Основным сырьем для производства ДСП служат малотоксичная смола КФ-МТ и специально подготовленная стружка. Обязательным условием качества плит является равномерное нанесение связующего на поверхность стружки.

Существующий в промышленности капельный способ нанесения смолы на стружку, обеспечивающий в условиях горячего прессования образование плиты, удовлетворяющий требованиям действующего стандарта, приводит к образованию точечных контактов между древесными частицами. Однако отсутствие сплошной смоляной пленки на древесных частицах приводит к тому, что часть стружки остается свободной от связующего и при эксплуатации плит происходит снижение их качества, особенно в условиях повышенной влажности.

Заслуживает внимания способ распределения совмещенного связующего при воздушном его распылении [1]. Но это, в свою очередь, требует использования дефицитной новолачной смолы, повышения жизнеспособности и снижения вязкости предложенного связующего, использования ультразвукового диспергатора и др.

Анализ имеющихся данных зависимости качества ДСП от характера используемого сырья и режимов получения плит [2, 3, 4] позволил сделать предположение о возможности применения продукта, получаемого путем поликонденсации водных растворов карбамида и формальдегида в присутствии измельченной древесины в слабощелочной среде. Действительно, описанный продукт представляет собой модифицированную смолой карбамидного типа древесину, причем вязкость и содержание смолы на древесных частицах могут регулироваться в необходимых пределах путем изменения условий проведения процесса.

Таким образом, продукт с содержанием равномерно распределенной в древесных частицах (внутри и снаружи) смолы в том же количестве, что и в древесноклеевой смеси, после отверждения в процессе горячего прессования обеспечивает высокую водостойкость готовой плиты. Роль отвердителя в этом случае играет щавелевая кислота, которая вводится в реакционную смесь на заключительной стадии поликонденсации.

Преимущества продукта, по сравнению с традиционной стружечноклеевой смесью, на наш взгляд, заключается в равномерном распределении связующего в древесной массе. Это обеспечивается за счет пропитки измельченной древесины (опилок) конденсационным раствором, роль которого играет формальдегидсодержащие воды с карбамидом в требуемом количестве.

Опытная партия продукта поликонденсации была получена в проблемной лаборатории института на лабораторном смесителе типа СМ - 10 п/п. Затем продукт был высушен до содержания летучих веществ 10, 14 и 18%. Опытные работы по использованию продукта для получения ДСП были проведены во ВНИИДреве на основании договора о творческом содружестве.

Использованный продукт содержал 10...15% водорастворимых олигомеров карбамидного типа, играющих роль связующего, и применялся в качестве как внутреннего, так и наружных слоев плит. Для прессования контрольных плит была использована промышленная стружечноклеевая масса, содержащая смолу КЭ-МГ. Общее количество связующего в плитах и условия прессования были такие же, как при производстве контрольных плит. Результаты опытных работ приведены в таблице.

Установлено, что полученные плиты имеют более высокие показатели физико-механических свойств по сравнению с показателями контрольных плит.

В работе показана возможность как полной, так и частичной (50%) замены продуктом традиционных составов для наружных и внутреннего слоев ДСП. Заслуживает особого внимания тот факт, что наряду с ожидаемым повышением водостойкости плит достигнуто повышение и других показателей, в том числе предела прочности при растяжении перпендикулярно пласти.

Расчет ожидаемого экономического эффекта, выполненный ВНИИДревом, позволяет утверждать, что применение продукта очистки формальдегидсодержащих сточных вод, например, производ-

Электронный архив УГЛТУ

Зависимость физико-механических свойств ДСП
от содержания продукта во внутреннем и
наружных слоях плиты

Физико-механические свойства	Количество продукта, %				Контрольная плита	
	50		100		1	2
	1	2	1	2		
Влажность, %	6,2	6,5	6,4	6,3	6,4	6,47
Плотность, кг/м ³	720	716	712	720	724,5	728
Разбухание по толщине, %	16,7	18,7	13,7	18	19,0	20
Предел прочности, МПа:						
при статическом изгибе	21,6	22,8	22,9	24,4	19,5	19,8
при растяжении перпендикулярно пласти	0,44	0,41	0,51	0,43	0,40	0,39

Примечание. Количество продукта во внутреннем (1) и в наружных (2) слоях плиты.

ства карбамидных смол, содержащих 5% формальдегида в составе трехслойных ДСП, позволит получить более 19 руб. экономии в расчете на 1 м³ плиты.

Литература

1. Румянцева О.В., Каменков С.Д., Гамова И.А. Исследование и разработка модифицированного связующего для древесных плит и пластиков//Технология древесных плит и пластиков. - Свердловск, 1982 (Межвуз. сб.).
2. Модлин Б.Д., Отлев И.А. Производство древесностружечных плит. - М.: Высшая школа, 1977.
3. А.с. 412017 СССР. Состав прессованных изделий/Р.И.Арав, А.И.Червочинская, Н.М.Владимирова (СССР)//Открытия.Изобретения. - 1974. - № 3.
4. А.с. 376419 СССР. Способ получения пресс-массы из гидролизного лигнина/В.В.Арбузов (СССР)//Открытия.Изобретения. - 1973. - № 3.

УДК 628.1:678.6

М.Д.Бабина, Г.И.Попова
(Уральский лесотехнический институт),

А.Л.Габец
(УПО "Пластик"),

И.Т.Матюшин
(ВНИИДрев)

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА КАРБАМИДНЫХ СМОЛ

В производстве карбамидных смол образуются токсичные сточные воды (СВ), содержащие ~5% формальдегида.

Ранее было показано [1], что обработка СВ карбамидом в присутствии опилок лесопиления и регулятора pH (уротропина) при 60...65°C в течение 40...60 мин позволяет получить продукт очистки с содержанием 15...20% карбамидного олигомера, равномерно распределенного в древесной массе.

На основе продукта очистки получены составы для водостойких древесных плит, а также пресс-массы для наружных (или внутрененного) слоев трехслойных древесностружечных плит [1,2].

В данном сообщении приводятся результаты исследования и опытных работ по использованию в качестве сорбента взамен опилок традиционной стружки.

Изменение формы и размеров древесных частиц ставило перед нами задачу уточнения режимов поликонденсации в присутствии стружки, возможность замены уротропина на применяемый в промышленности едкий натр. Необходимо было изучить возможность исключения из технологического потока стадии сушки стружки, влияния pH среды и порядка введения едкого натра на свойства модифицированной стружки и отработать режимы горячего прессования ковра. При проведении исследований и опытных работ использовалась технологическая стружка Тименского фанерного комбината и сточные воды, содержащие 4,7% формальдегида, производства карбамидных смол ПО "Уралхимпласт", являющегося крупным поставщиком смолы КФ-МГ для Минлесбумпрома. Карбамид вводили из расчета 13...15 мас.ч. на 100 мас.ч. стружки.

Процесс получения, оценку качества продуктов и плит вели по ранее отработанным методикам [1]. Дополнительно провели

Электронный архив УГЛТУ

микроскопические исследования высушенной модифицированной стружки, определили изменение насыпной массы продуктов в зависимости от размера древесных частиц, изменение размера и формы стружки в результате обработки в смесителе. Для сравнения вели контрольные опыты на опилках.

Результаты выполненных работ показали идентичность характера образующихся продуктов, высокие свойства плит независимо от применяемого регулятора pH среды и, главное, незначительное измельчение стружки, что подтверждается данными, приведенными в таблице.

Зависимость свойств модифицированной стружки и плит от вида регулятора и pH процесса приведена ниже.

	Уротропин при pH 7	Едкий натр при pH (начальной)	
		7	10
Содержание свободного формальдегида в модифицированной стружке, %.....	0,84	0,82	0,74
Разрушающее напряжение при статическом изгибе, МПа.....	42,1	37,6	39,0
Водопоглощение за 24 ч, % ...	40,1	39,3	36,9
Разбухание за 24 ч, %	31,5	29,8	27,0

Зависимость свойств продукта очистки и плит от порядка введения едкого натра в один и два приема приведена ниже.

В один прием В два приема

	В один прием	В два приема
Содержание водорастворимых в сухом продукте, %.....	13,8	15,0
Разрушающее напряжение при статическом изгибе, МПа.....	29,7	33,0
Водопоглощение за 24 ч, %.....	26,5	21,8
Разбухание за 24 ч, %.....	19,5	14,1

Наряду с этим уточнены молярное соотношение карбамида и формальдегида (1:1, 4...1,5), продолжительность поликонденсации (40 мин), массовое соотношение сточных вод и стружки (2:1), позволившие максимально снизить содержание свободного формальдегида во влажном продукте очистки (до 0,74%), что после сушки практически исключает его содержание в готовой плите. Показана

Электронный архив УГЛТУ

Зависимость свойств продукта очистки и плит от вида регулятора pH при оптимальных условиях процесса

Вид регулятора pH	Содержание водорастворимых в су-хом продук-те, %	Разрушающее напряжение при стати-ческом из-гибе, МПа	Водо-погло-щение за 24ч, %	Плот-ность, кг/м ³	Раз-буха-ние за 24ч, %
Контрольный образец (опилки с добавле-нием едкого натра)	13,8	29,7	26,5	1250	19,5
Уротропин	10,5	54,3	20,0	742	18,4
Едкий натр	17,8	44,1	20,0	749	8,4

возможность замены уротропина едким натром, но это потребует введения регулятора pH в две стадии.

Микроскопическими исследованиями установлено, что образовавшегося олигомера достаточно для обволакивания тонкой пленкой внутренней и наружной поверхностей стружки. Применение стружки позволило получить плиты с глянцевой поверхностью и плотностью, характерной для ДСП (см. таблицу).

Таким образом, в работе показана возможность получения ДСП в процессе утилизации формальдегида из СВ производства карбамидных смол. По предварительным данным технологический процесс очистки СВ с получением ДСП включает следующие стадии: подготовку конденсационного раствора смешением СВ, карбамида, регулятора pH; обработку смеси в смесителе; сушку модифицированной стружки от 50...55 до 12...14%; формование ковра; горячее прессование и резку. Стадии обработки смеси в смесителе и сушку стружки целесообразно осуществлять в непрерывном варианте.

В отличие от принятой в промышленности в предлагаемой технологической схеме исключаются стадии получения смолы, сушки стружки, шлифования готовой плиты. Одновременно снижается расход карбамида и формальдегида.

Литература

1. Пресс-материалы на основе промышленных отходов /Глумова В.А., Габец А.П., Бабина М.Д., Белова Л.П.//Технология древесных плит и пластиков. - Свердловск, 1984 (Межвуз. сб.).
2. Использование продуктов очистки сточных вод производства синтетических смол в составе ДСП /Бабина М.Д., Попова Г.И., Наумова Л.А. и др. // Тез. докл. конф. "Современное состояние и пути совершенствования качества древесных плит и пластиков". - Свердловск, 1984.

УДК 674.815-41:630.924.834

В.М.Балакин, В.В.Глухих, Ю.Ю.Горбунова,
С.А.Орлов, О.В.Большухина, О.Г.Пинягина
(Уральский лесотехнический институт)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФЕНОЛОВ НА СВОЙСТВА МОЧЕВИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ И ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

При производстве древесных композиционных материалов в качестве связующих и клеев как в нашей стране, так и за рубежом, используются, в основном, мочевиноформальдегидные смолы. Они наряду с доступностью, низкой стоимостью и технологичностью применения, имеют и существенные недостатки: высокую токсичность, низкую термическую и гидротермическую устойчивость после отверждения и др. Поэтому актуальной является проблема получения новых мочевиноформальдегидных олигомеров (МФО) с улучшенными свойствами [1]. Проблему улучшения свойств МФО решают в двух направлениях: модификацией промышленных мочевиноформальдегидных смол и синтезом новых МФО путем совместной поликонденсации мочевины, формальдегида и других соединений [1, 2].

В данной работе были использованы оба метода. Выбор фенолов для модификации был обусловлен тем, что согласно литературным данным они необратимо реагируют с формальдегидом как в кислой, так и в щелочной среде [3] и могут играть роль поглотителей токсичного формальдегида при введении их в ДСТП [4]. Кроме этого, известно [5, 6], что введение фенолов в структуру МФО увеличивает водостойкость модифицированных связующих и материалов, изготовленных на их основе.

Цель исследований заключалась в оценке влияния фенолов и методов модификации МФО на выделение формальдегида из готовых древесностружечных плит. В качестве фенольных компонентов использовали резорцин и фенол, как реакционноспособные и многофункциональные по отношению к формальдегиду. Фенол также является крупнотоннажным химическим продуктом.

В работе применялись: промышленная карбамидоформальдегидная смола КФ-МТ различных партий, изготовленная Нижне-Тагильским заводом пластмасс ПО "Уралхимпласт" по ГОСТ 14231-78 (табл. I), хлористый аммоний технический по ГОСТ 2210-73, фенол квалификации "ч", резорцин квалификации "ч", мочевины марки "А"

техническая гранулированная по ГОСТ 2081-75, формалин 37-процентный по ГОСТ 1625-75, едкий натр квалификации "ч", 25-процентный раствор аммиака в воде.

Методика синтеза мочевиноформальдегидного олигомера была подобна промышленному способу получения смолы КФ-МТ на Нижне-Тагильском заводе пластмасс ПО "Уралхимпласт", но осуществлялась по периодическому методу в четыре стадии.

Первая стадия: в трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой, контактным термометром загружается 37-процентный формалин (3,0 М формальдегида). Добавлением щелочного раствора (смесь 5-процентного водного раствора едкого натра и 25-процентного водного раствора аммиака при массовом соотношении 1:5) при перемешивании доводят pH формалина до значения 7,0...7,5. После этого в колбу вносится мочевина (1,5 М). Температура в колбе повышается до 90...92°C с помощью водяной бани. При этой температуре и перемешивании смесь выдерживается в течение 30 мин.

Вторая стадия: выдержка смеси продолжается при температуре 90...92°C до самопроизвольного достижения $\text{pH} < 6$ (но не более 30 мин). После этого pH смеси доводят до 6,8...7,0 щелочным раствором, и содержимое колбы охлаждается до 70...72°C.

Третья стадия: при температуре 65...70°C производится вакуум-сушка конденсационного раствора и отгоняется вода в количестве 20% от массы исходных компонентов до достижения показателя преломления 1,450...1,452.

Четвертая стадия: смола охлаждается до 65...68°C. При этой температуре и перемешивании добавляется в колбу 0,9 М мочевины и при температуре 60°C проводится доконденсация в течение 30 мин. Полученная смола быстро охлаждается до 25...30°C и в дальнейшем хранится при температуре 5...7°C. Характеристика олигомера приведена в табл.2.

Методика синтеза мочевинофенолформальдегидных (МФФО) и мочевинорезорцинформальдегидных (МРФО) олигомеров была аналогична получению мочевиноформальдегидного олигомера. Используемая фенольная добавка загружалась на первой, второй или четвертой стадиях в количестве 1,5 и 10 моль% от общего количества мочевины, используемой для получения МФО. При этом количестве мочевины, добавляемое на четвертой стадии деконденсации, уменьшается соответственно на 0,023; 0,115; 0,230 М. Мочевинофенолформальдегидные олигомеры в соответствии со стадией введения фенола и его коли-

Электронный архив УГЛТУ

Таблица 1

Физико-химические свойства смолы КФ-МТ и ее композиций с фенолами

Добавка		рН	Вязкость по ВЗ-4, с	Время желатинизации при 100°С с <i>НН₄ СС, с</i>	Доля свободного формальдегида, %	Доля метилольных групп, %
Наименование	Содержание в связующем, мас.% от сухого остатка смолы					
Фенол	-	8,3	35	55	0,30	15,0
	I	8,5	28	55	0,25	15,2
	5	8,0	29	54	0,25	16,8
Резорцин	10	7,0	30	50	0,24	19,0
	I	8,0	28	59	0,19	15,4
	5	7,5	29	70	0,16	19,7
	10	7,0	33	76	0,13	25,5

Таблица 2

Физико-химические свойства олигомеров

Олигомер	Массовая доля сухого остатка, %	Вязкость по ВЗ-4, с	Время желатинизации при 100°С с <i>НН₄ СС, с</i>	Массовая доля свободного формальдегида, %	Массовая доля свободного фенола, %	Массовая доля метилольных групп, %
КФ-МТ (лабораторный образец)	74	23	58	0,83	0	19,3
МФФ0-I-01	57	25	60	0,55	1,25	14,9
МФФ0-I-05	64	29	68	0,58	2,37	23,1
МФФ0-I-10	59	30	70	0,66	2,92	22,9
МФФ0-II-01	64	68	48	0,80	0,70	27,8
МФФ0-II-05	64	24	53	0,84	0,19	19,1
МФФ0-II-10	72	32	50	0,55	4,39	21,7
МФФ0-IV-01	69	18	50	0,58	0,93	20,5
МФФ0-IV-05	64	30	56	0,91	3,69	20,9
МФФ0-IV-10	68	30	60	0,79	3,74	20,8
МРФ0-I-01	63	30	44	0,51	2,21	13,91
МРФ0-II-01	64	45	70	0,61	1,58	13,2
МРФ0-IV-01	66	30	50	0,60	1,55	17,3
МРФ0-IV-05	68	32	67	0,52	1,83	20,7

чеством были условно обозначены МФФ0-I-0I, МФФ0-I-05 и т.д., а мочевинорезорцинформальдегидные - МРФ0-I-0I и т.д. Характеристика свойств этих олигомеров приведена в табл. 2.

Связующие готовились за 15 мин до применения смешением промышленного или лабораторного образца олигомера (МФ0 или мочевинофенолформальдегидного) с 20-процентным водным раствором хлористого аммония и твердыми фенольными добавками. Количество отвердителя составляло I, фенолов - 0,5...10 мас.% от сухого остатка олигомера. Характеристика свойств связующих приведена в табл. I, 2. Раствор связующего разбавлялся водой до получения 60-процентной концентрации по сухому остатку.

Для олигомеров через сутки после получения определяли физико-химические свойства в соответствии с ГОСТ I423I-78 [7]. Для олигомеров МФФ0 и МРФ0 массовая доля свободного формальдегида определялась по ГОСТ I6704-7I [8], а свободного фенола - по ГОСТ 20907-75 [9]. Массовая доля метилсольных групп определялась по реакции с йодом [10]. Результаты определений приведены в табл. I, 2.

Все плиты изготовлялись из древесной нефракционированной стружки. Расход связующего составлял I3 мас.% сухого остатка олигомера от массы абсолютно сухой стружки. Расчет всех компонентов производился с учетом получения ДСтП плотностью 650 кг/м³, толщиной I6 и 20 мм. Изготовление плит проводилось с предварительной холодной подпрессовкой ($P_{уд.} = 0,5...I,0$ МПа в течение 30...60 с) с последующим прессованием с ограничительными упорами при температуре I60...I70°C и удельном давлении I,5...2,0 МПа. Время выдержки в прессе - 0,5 мин/мм толщины плиты. Плиты выдерживались в комнатных условиях. Через сутки после изготовления из ДСтП (размером 250 x 250 мм) вырезались образцы площадью 25 x 25 мм для определения плотности, влажности плит и выделения из них формальдегида. После I4 сут с момента получения ДСтП из них вновь выпиливались образцы площадью 25 x 25 мм для определения токсичности, а также образцы площадью 50 x 50 мм для определения водопоглощения и линейного расширения, предела прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты и 200 x 50 мм для определения предела прочности плиты при статическом изгибе. Для приготовления контрольных плит в качестве связующего использовалась смесь промышленного или лабораторного образца смолы КФ-МТ и хлористого аммония. Для каждого связующего было испытано по

Электронный архив УГЛТУ

4...6 образцов плиты, чтобы определить выделение формальдегида методом *WKI* и физико-механические свойства. Полученные данные приведены в табл. 3 и на рисунке.

Таблица 3

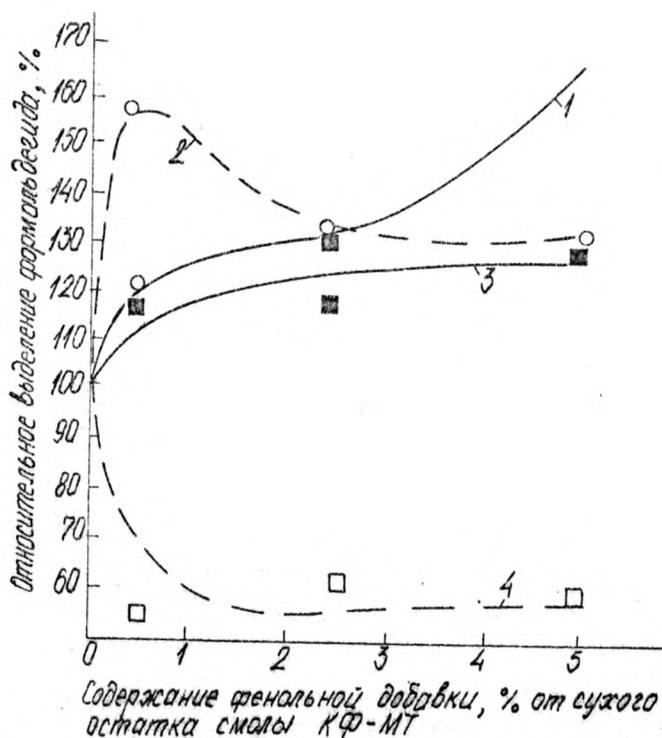
Влияние олигомеров на выделение формальдегида из однослойных ДСтП толщиной 16 мм

Олигомер	Относительное выделение формальдегида из плит (%) после их изготовления на	
	2-е сут.	15-е сут
КФ-МТ (лабораторный образец)	100(14,65 мг/100г плиты)*	100(12,96 мг/100г плиты)*
МФФ0-I-01	66	30
МФФ0-I-05	53	54
МФФ0-I-10	109	84
МФФ0-II-01	42	41
МФФ0-II-05	96	133
МФФ0-II-10	131	196
МФФ0-IV-01	60	45
МФФ0-IV-05	86	158
МФФ0-IV-10	148	248
МРФ0-I-01	37	38
МРФ0-II-01	54	43
МРФ0-IV-01	16	16
МРФ0-I4-05	22	51

* В скобках приведены абсолютные значения выделения формальдегида.

Методика анализа описана в работе [II]. Определения проводились при комнатной температуре (22,5±2,5°C).

Добавки фенола и резорцина в изученных количествах хорошо совмещаются с промышленными образцами смолы КФ-МТ, незначительно изменяя их цвет до бледно-розового. Смешиваемость полученных композиций с водой в соотношении по объему 1:2 полная, их жизнеспособность (время желатинизации с хлористым аммонием при 20°C) превышает жизнеспособность исходной смолы КФ-МТ, при 100°C без отвердителя они не отверждаются в течение 10 мин. Представленные в табл. I данные показывают, что фенол и резорцин, как слабые кислоты, незначительно снижают pH смолы с увеличением их доли в композиции, не оказывают влияния на вязкость КФ-МТ. Резорцин



Зависимость относительного выделения формальдегида из ДСтП (на вторые сутки после изготовления) от состава связующего:

- 1 - КФ-МТ + фенол; 3 - КФ-МТ + фенол + NH_4Cl ;
- 2 - КФ-МТ + резорцин; 4 - КФ-МТ + резорцин + NH_4Cl

замедляет скорость отверждения смолы при $100^{\circ}C$ пропорционально его доле в композиции. И фенол, и резорцин снижают содержание свободного формальдегида и увеличивают содержание метилольных групп в смоле. Причем резорцин проявляет это действие в большей степени, чем фенол, из-за его большей реакционной способности при реакции с формальдегидом. Однако значительное увеличение содержания метилольных групп (до 4...10,5 %) невозможно объяснить только реакцией фенолов со свободным формальдегидом, так как снижение содержания свободного формальдегида происходит всего на 0,06...0,17 %. Можно предположить, что либо методика определения метилольных групп не может применяться при наличии

в системе фенолов (из-за возможной реакции фенолов с йодом), либо фенолы вызывают химические изменения строения мочевиноформальдегидных олигомеров, отщепляя формальдегид от аминометиленэфирных группировок и превращая его в дополнительные количества метилолфенолов. Но эти предположения требуют дополнительных экспериментальных подтверждений.

Полученные методом *WKI* данные по выделению формальдегида из однослойных ДСтП толщиной 20 мм (см. рисунок) показывают, что по сравнению с контрольными плитами для плит с добавками фенола с отвердителем неожиданно наблюдается увеличение эмиссии формальдегида пропорционально количеству добавки. Снижение токсичности плит (до 40%) имеет место только при использовании резорцина с хлористым аммонием. При этом эффект достигается уже при добавке 1% резорцина и в дальнейшем с ростом его дозировки до 10% не увеличивается. Эти закономерности сохраняются и для плит, имеющих возраст около месяца.

Эффект увеличения токсичности ДСтП в присутствии добавок (в том числе фенольных соединений - лигносульфонатов) наблюдал *B. Meyer* [6]. Однако причины этого явления пока неясны. Снижение выделения формальдегида из плит под влиянием резорцина описывает *E. Raffaele* [4]. Он объясняет это, в основном, уменьшением количества МФО (на 20%). В условиях нашего эксперимента количество КФ-МТ всегда было постоянным, а токсичность плит уменьшилась на 40%. Так же, как в работах [4,6], нами установлено, что добавки фенола и резорцина практически не оказывают влияния на физико-механические свойства плит. Относительно действия фенола и резорцина на свойства МФО и ДСтП можно сказать, что снижение содержания свободного формальдегида в смоле КФ-МТ под влиянием добавки не является гарантией уменьшения токсичности плиты.

Полученные образцы МФФО и МРФО представляют собой однородные суспензии от бледно-розового до темно-розового цвета с рН 7,5...8,0, хорошо совместимые с водой (в соотношении по объему 1:2), имеющие высокую жизнеспособность (не менее 18 ч). Внесение резорцина на I, II стадиях синтеза в количестве 5 и 10% приводит к получению водонерастворимого, гелеобразного олигомера.

Олигомеры МФФО и МРФО (см. табл. 2) мало отличаются от полученной нами смолы КФ-МТ по вязкости, скорости отверждения при 100°C, содержанию метилольных групп (за исключением образцов МРФО-I-OI и МРФО-II-OI). Почти все они характеризуются меньшим

содержанием свободного формальдегида. При этом не наблюдается закономерностей в зависимости свойств олигомеров от доли в их составе фенола и его химического строения. Результаты определения массовой доли свободных фенолов в смолах свидетельствуют о несовершенности методики анализа.

Древесностружечные плиты, полученные на связующих МФФ0 и МРФ0 с хлористым аммонием, по внешнему виду, физико-механическим свойствам не отличались от плит на смоле КФ-МТ (только в некоторых случаях водопоглощение было выше на 6...8 %).

Полученные результаты (см. табл. 3) по определению выделения формальдегида из ДСтП на вторые и пятнадцатые сутки после их изготовления показывают, что введение фенола, и резорцина в структуру МФ0 на любой стадии синтеза в количестве 1 мольн.% (0,5 % от массы олигомера) снижает токсичность плит по сравнению с контрольными до 84% (олигомер МРФ0-IV-01). Дальнейшее увеличение доли фенолов уменьшает этот эффект. Если сравнить данные табл. 3 и рисунка, то оказывается, что введение фенолов на стадии синтеза смолы КФ-МТ имеет в 2 раза больший эффект на снижение выделения формальдегида из плит, чем добавка их к готовой смоле.

Выводы

1. Добавки фенола и резорцина к смоле КФ-МТ снижают содержание в ней свободного формальдегида (в композиции) и не оказывают существенного влияния на технологичность связующего (жизнеспособность, вязкость, скорость отверждения при 100°C).
2. Полученные мочевинофенолформальдегидные и мочевинорезорцинформальдегидные олигомеры отличаются по физико-химическим свойствам от смолы КФ-МТ, в основном, меньшим содержанием свободного формальдегида.
3. Добавки фенола и резорцина к готовой смоле КФ-МТ или в процессе ее синтеза не оказывают существенного влияния на физико-механические свойства ДСтП, но с целью снижения выделения из них формальдегида более эффективным оказалось применение мочевинофенолформальдегидных и мочевинорезорцинформальдегидных олигомеров.

Литература

- I. Азаров В.И. Модификация карбаминоформальдегидных смол и применение их в древесных материалах: Автореф. дис... техн. наук. - М., 1983. - 34 с.
2. Азаров В.И. Применение модифицированных карбаминоформальдегидных смол в деревообрабатывающей промышленности//ВНИПИЭИ-Леспром. Плиты и фанера, 1981. - Вып.7. - 36 с.
3. Силинг М.И. Фенолформальдегидные олигомеры//Итоги науки и техники. Сер.Хим.и технология высокомолекулярн. соединений. - 1977. - Т. II. - С. II9-162.
4. *Roffael E. Modifizierung von Harnstoffformaldehydharzen mit Resorcin, Adhäsion, 1980. Bd.24, N 12. - S. 422-424.*
5. Тёмкина Р.З. Синтетические клеи в деревообработке. - М.: Лесная промышленность, 1971. - 288 с.
6. *Meyer B., Johns W.E., Wood J.-K. Formaldehyde Release From Sulfur-Modified Urea-Formaldehyde Resin Systems // Forest Prod. J., 1980, Vol.30, N3. - P. 24-31.*
7. ГОСТ 14231-78. Смолы карбаминоформальдегидные. Технические условия. - М.: Изд. стандартов, 1978.
8. ГОСТ 16704-71. Смолы фенолоформальдегидные. Методы определения содержания свободного формальдегида. - М.: Изд. стандартов, 1981. - 4 с.
9. ГОСТ 20907-75. Смолы фенолоформальдегидные жидкие. Технические условия. - М.: Изд. стандартов, 1982. - 24 с.
10. Анализ конденсационных полимеров/ Калинина Л.С., Моторина М.А., Никитина Н.И., Хачапуридзе Н.А. - М.: Химия, 1984. - 296 с.
11. *Roffael E., Melhorn L. Methoden Zur Beurteilung der Formaldehydabgabe von Spanplatten, Holz- und Kunststoffverarbeitung, 1977, - N 10. - S. 769-777.*

УДК 678.632

П.П.Третьяк, Л.В.Майбурова
(Уральский лесотехнический институт)

ПОВЫШЕНИЕ ТЕКУЧЕСТИ ДРЕВЕСНЫХ ПРЕССОВОЧНЫХ МАСС НА ОСНОВЕ СОВМЕЩЕННОГО ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

Одним из путей снижения содержания фенолоформальдегидных олигомеров в МДП является производство их на основе совмещенного фенолоформальдегидного связующего — новолачного порошкообразного олигомера и фенолоспиртов [1,2]. Несмотря на достаточно высокие физико-механические свойства, пресс-материал обладает пониженной текучестью, что затрудняет переработку его в изделия сложной конфигурации.

При проведении данной работы ставилась цель получить МДП на основе совмещенного фенолоформальдегидного связующего с текучестью, удовлетворяющей требованиям ГОСТ ИИЖ8-79 для МДПО-В, без существенного снижения физико-механических свойств пресс-композиции и увеличения в ней содержания фенолоформальдегидного связующего.

В работе использовались новолачный фенолоформальдегидный олигомер марки СФ-015 в порошкообразном виде и фенолоспирты марки А с содержанием сухого остатка 49,5%. Соотношение новолака и резолы в совмещенном связующем составляло 1:1 по абсолютно сухой массе компонентов. Количество совмещенного фенолоформальдегидного связующего в МДП было постоянным и составляло 15%. В качестве смазки использовалась олеиновая кислота в количестве 1%. В качестве наполнителя применялись древесные опилки лиственных и хвойных пород влажностью до 7% следующего фракционного состава, мас. %: фракция более 10 мм — 2,1; от 10 до 5 — 6,3; от 5 до 2 — 29,5; от 2 до 1 — 8,4; от 1 до 0,5 — 26,2; меньше 0,5 мм — 21,5.

Процесс получения МДП на основе совмещенного фенолоформальдегидного связующего проводился по ранее описанной методике [2].

Для выбора компонента, повышающего текучесть МДП, на основе литературных данных были взяты различные как органические, так и неорганические вещества, пластифицирующие связующее или древесину, а также снижающие коэффициент трения, которые вводились в композицию в количестве от 1 до 5%. Текучесть пресс-массы определялась по приведенному диаметру образца по ГОСТ ИИЖ8-79. Результаты исследований приведены в табл. I.

Таблица I

Влияние вводимых компонентов на текучесть МДП

Вводимые добавки	Содержание компонента, мас. %	Текучесть (по приведенному диаметру), мм
Тальк	1	67
Тальк	5	69
Графит	5	83
Едкий натр	5	63
Едкий натр	3	82
Гидроокись аммиака	5	80
Гидроокись аммиака	2	80
Полиэтиленполиамин	5	70
Олеиновая кислота	5	80
Мочевина	5	100
Поливинилхлорид	5	90
Кубовый остаток полипропилена	5	105
Исходная пресс-масса	-	62

Как следует из табл. I, модифицирующими компонентами, значительно повышающими текучесть МДП, являются мочевина, поливинилхлорид и кубовый остаток полипропилена, которые являются доступными и сравнительно дешевыми. Результаты исследований показали, что повышенная текучесть МДП достигается при введении мочевины в виде водного раствора или раствора в фенолоспиртах. Последнее предпочтительней, так как в композицию не вводится дополнительная влага, для удаления которой требовалась бы дополнительная сушка пресс-массы.

Оптимизация МДП с введением в нее мочевины проводилась с использованием математического метода планирования эксперимента [3].

В качестве параметров оптимизации композиции выбраны основные физико-механические и технологические свойства - разрушающее напряжение при изгибе, водопоглощение и текучесть. Уровни варьирования факторов приведены в табл. 2.

Основной уровень по содержанию совмещенного связующего принят на основе результатов предыдущих исследований МДП-2, а мочевины - на основе вышеприведенных исследований.

В качестве откликов, как было указано выше, были приняты: V_I - текучесть МДП (по приведенному диаметру), мм;

Таблица 2

Условия планирования эксперимента

Уровни факторов	Код	факторы	
		X ₁	X ₂
Основной уровень	0	15	5
Единицы варьирования	-	5	4
Верхний уровень	+I	20	9
Нижний уровень	-I	10	1

Примечание. Содержание в МДП, %: совмещенного связующего (X₁) и мочевины (X₂).

Y₂ - водопоглощение пресс-изделий в холодной воде за 24 ч, %;
Y₃ - разрушающее напряжение при изгибе, МПа.

Матрица планирования эксперимента и полученные данные приведены в табл. 3.

Таблица 3

Матрица планирования и результаты экспериментов

Факторы				Отклики		
X ₁		X ₂		Y ₁	Y ₂	Y ₃
код	натур.	код	натур.			
-I	10	-I	1	78,35	13,05	58,13
0	15	-I	1	85,05	12,83	60,36
+I	20	-I	1	94,20	2,26	65,86
-I	10	0	5	80,78	24,26	52,40
0	15	0	5	91,20	8,10	67,26
+I	20	0	5	100,85	2,40	69,86
-I	10	+I	9	86,10	26,13	59,30
0	15	+I	9	91,65	11,0	65,76
+I	20	+I	9	91,18	8,2	68,20

Проведение дисперсионного и регрессионного анализов показало, что зависимость параметров оптимизации от варьируемых факторов может быть выражена следующими уравнениями:

$$Y_1 = 91,44 + 6,85 X_1 + 1,88 X_2 - 3,19 X_2^2;$$

$$Y_2 = 10,3 - 6,31 X_1 + 2,24 X_2 + 3,5 X_1 X_2;$$

$$Y_3 = 65,62 + 5,1 X_1 + 2,4 X_2 - 2,6 X_2^2 - 1,7 X_2^3.$$

На основании математической модели было показано, что текущая МДП возрастает как с увеличением содержания совмещенного

Электронный архив УГЛТУ

фенолоформальдегидного связующего, так и мочевины (до 6%). Водопоглощение пресс-изделий увеличивается при уменьшении количества связующего и повышении содержания мочевины. Разрушающее напряжение при изгибе пресс-изделий также возрастает. Мочевина в условиях прессования МДП - при температуре $155 \pm 5^\circ\text{C}$, давлении 35 МПа и выдержке 1 мин/мм - может разлагаться с образованием циановой кислоты, которая в дальнейшем может реагировать с гидроксильными группами компонентов древесины с образованием карбаминных эфиров, пластифицирующих древесную прессовочную массу.

В результате проведенных исследований количество мочевины в пресс-массе было выбрано 5, а содержание совместенного фенолоформальдегидного связующего - 15% (МДП-1).

Аналогично вышеприведенным исследованиям произведен выбор МДП повышенной текучести, содержащей комбинированные добавки - мочевины и поливинилхлорид в соотношении 1:1 в количестве 10 мас. % (МДП-2), а также мочевины и кубовый остаток производства полипропилена в соотношении 5:3 в количестве 8 мас. % (МДП-3). В работе использовался суспензионный поливинилхлорид. Кубовый остаток - отход производства полипропилена - представляет собой вязелинообразную массу и в производстве МДП применяется в виде 20-процентной водной эмульсии. Так как кубовый остаток является и смазывающим веществом, олеиновая кислота в МДП-3 не вводилась.

Физико-механические свойства МДП представлены ниже.

	МДП-1	МДП-2	МДП-3	МДПО-В (ГОСТ II 368-79)
Плотность, кг/м ³	1320	1320	1320	1300...1380
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа:.....	67	78	73	49
Ударная вязкость, кДж/м ²	6	9	10	4
Водопоглощение за 24 ч, %	8	4,5	5,1	6
Текучесть (по приведенному диаметру), мм	105	106	115	105

В исследуемых пресс-массах содержание совместенного фенолоформальдегидного связующего составляло 15 мас.%. Физико-механические свойства пресс-масс повышенной текучести, кроме водостойкости МДП-1, удовлетворяют требованиям ГОСТ II 368-79. Следовательно, такие композиции МДП могут быть использованы для производства деталей сложной конфигурации.

Увеличение текучести при низком содержании фенолоформальдегидного связующего может быть достигнуто для МДП введением в

Электронный архив УГЛТУ

композицию мочевины, а также комбинированных добавок – мочевины и поливинилхлорида, мочевины и кубового остатка полипропилена.

Литература

1. А.с.Ю65449 СССР. МКИ С 08L 97/02. Древесная пресс-композиция /П.П.Гретьяк, И.И.Алексеев, Р.Н.Подшивалов (СССР)//Открытия. Изобретения. - 1984. - № I. - С. III.
2. Масса древесная прессовочная на основе отходов деревообрабатывающего цеха Уралмашзавода/ Гретьяк П.П., Дедюхин В.Г., Вторигин А.М., Устюгов А.Б.-Технология древесных плит и пластиков. - Свердловск, 1982 (Межуз. сб., вып. IX).
3. Адлер Ю.П., Марков В.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. - М., 1976.

УДК 674.815-41

В.Г.Дедюхин, В.В.Биндюкова,
Н.В.Чукин, Л.В.Майбурова

(Уральский лесотехнический институт)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ ПРЕССОВАНИЯ НА СВОЙСТВА ДСП

Как известно из литературных данных, давление прессования является основным технологическим параметром, определяющим плотность древностружечных плит. В свою очередь плотность плит определяет все другие физико-механические показатели.

Исследования проводились с целью определения изменения свойств ДСП в условиях производства ДОЗа в зависимости от давления прессования и определить давление, обеспечивающее получение плит с физико-механическими свойствами, удовлетворяющими требованиям ГОСТ Ю632-77.

Перед заводом поставлена задача получить плиты марки П-3 для полов с использованием для их производства, в основном, отходов деревообрабатывающих цехов. В качестве связующего используется смола марки КЭ-МТ, в качестве гидрофобизатора - расплавленный парафин. Плиты изготавливаются на польской линии фирмы "Прозомак" в двухпролетном прессе марки рН-2R_w - 4000 усилием 40000 кН (4000 тс). Размеры плит после обрезки - 5620 x 2250 мм, толщина - 20 мм (без шлифования). Прессование бесподдонное с использованием дистанционных прокладок.

Электронный архив УГЛТУ

При прессовании ДСП с дистанционными (опорными) планками объем формующей камеры всегда постоянный, определяемый площадью плит и толщиной дистанционных планок, а объем загружаемого материала колеблется даже при постоянной массе загружаемого ковра за счет колебаний в содержании влаги и летучих и колебаний в соотношениях пород древесного сырья, отличающихся по плотности.

На указанной установке масса отформованного ковра не взвешивается, а косвенно определяется по его плотности, о которой судят по показаниям изотопного датчика.

Анализ результатов испытаний 310 производственных партий ДСП, выпущенных заводом в 1983-1984 гг. в период освоения оборудования и технологии, показал, что плотность плит изменялась в очень широком пределе - от 533 до 903 кг/м³ (средняя плотность 750 кг/м³), 125 партий (40%) имели плотность менее нижнего предела (750 кг/м³) для марки П-3. Вероятно, этим и объясняются низкие показатели физико-механических свойств выпущенных плит. Так, при средней прочности при изгибе 19,62 МПа прочность более 25,0 МПа из 125 партий с плотностью менее 750 кг/м³ имели только 9 партий. Из 185 партий плит с плотностью более 750 кг/м³ прочность при изгибе более 25,0 МПа имели 63 партии. Водопоглощение менее 15% имели соответственно из 125 партий 15 и из 185 - 80. Разбухания менее 5% имели 58 партий из 125 с плотностью менее 750 кг/м³ и 151 партия из 185 с плотностью более 750 кг/м³.

Для исследования зависимости давления прессования от плотности и других физико-механических показателей на лабораторном прессе прессовались плиты размером 290 x 290 мм из осмоленной стружки, отбираемой из производственного потока. Ковер формовался однослойным. Плиты прессовались без дистанционных планок при давлении 0,8; 1,0; 1,4; 2,0; 2,5; 3,5 МПа и с планками при давлении 3,5 МПа (как в производственных условиях). Время выдержки во всех случаях 8 мин. Навеска при прессовании плит без планок определялась в зависимости от влажности стружки с тем, чтобы получить плиты толщиной 20 мм с плотностью 800 кг/м³ и влажностью 8%. При прессовании на опорных планках для трех плит навеска определялась таким же образом, как и при прессовании без планок; а затем прессовалось по три плиты с навесками на 5 и 10% больше и меньше оптимальной.

Электронный архив УГЛТУ

Зависимость плотности материала плит от величины навески при прессовании с опорными планками показана на рис.1.

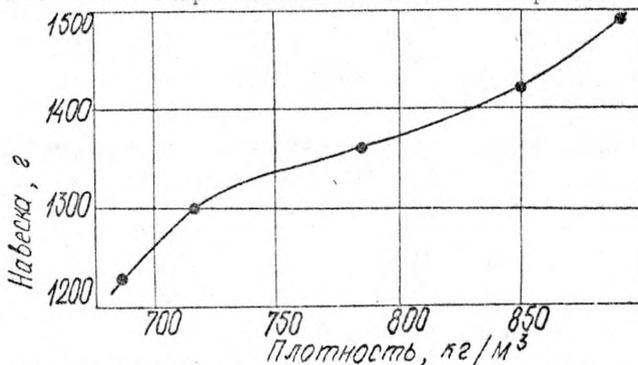


Рис.1. Зависимость навески от плотности плит при прессовании на опорных планках

Из рис.1 видно, что с увеличением навески плотность возрастает. Для получения плит с плотностью в пределах заданной для марки П-3 (750...850 кг/м³) колебания величины навески не должны изменяться более чем на $(8,6 \pm 4,3)\%$ от оптимальной.

На рис.2 показана зависимость плотности и толщины плит от давления прессования без дистанционных планок.

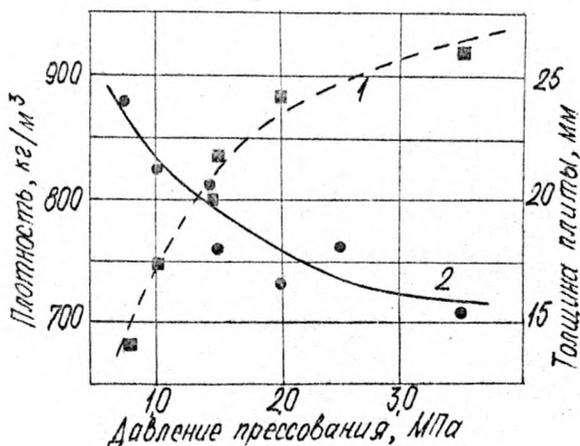


Рис.2. Зависимость давления прессования от плотности (1) и толщины (2) плит

Из рис.2 видно, что с увеличением давления прессования плотность возрастает, а толщина плиты соответственно уменьшается. Следовательно, для получения плит толщиной 20 мм и плотностью 800 кг/м^3 необходимо давление прессования, равное $1,3 \pm 0,2 \text{ МПа}$. В производственных условиях расчетное давление прессования составляет $3,5 \text{ МПа}$, фактическое же давление на материал значительно меньше. При плотности плит 750 кг/м^3 оно примерно равнялось $1,0 \text{ МПа}$, а при плотности 900 кг/м^3 - $2,6 \text{ МПа}$ (см.рис.2). О том, что давление прессования было ниже расчетного, свидетельствует и тот факт, что плиты пресса касаются опорных планок значительно раньше момента достижения максимального давления жидкости в гидросистеме (27 МПа), соответствующего давлению прессования $3,5 \text{ МПа}$. После посадки плит пресса на дистанционные прокладки давление на прессо-материал практически не меняется.

Результаты исследований влияния давления прессования на водопоглощение показали (рис.3), что с увеличением давления прессования водопоглощение уменьшается. Это объясняется увеличением плотности материала (см.рис.2).

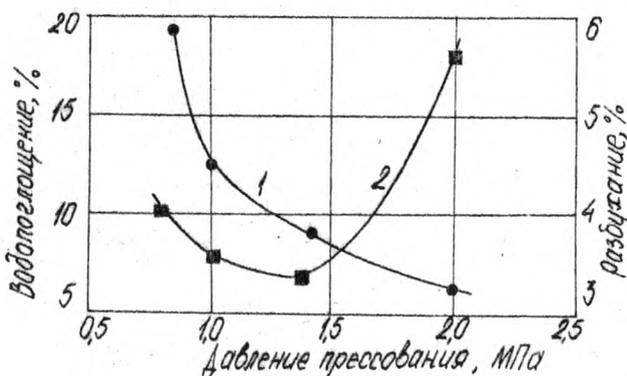


Рис.3. Зависимость водопоглощения (1) и разбухания (2) от давления прессования

Поскольку известна зависимость между давлением прессования и плотностью (см.рис.2), то можно привести зависимость водопо-

глощения от плотности материала (см. рис. 3).

Исследования и анализ качества производственных партий показали, что разбухание плит имеет сложную зависимость от давления прессования, а соответственно и от плотности материала. Вначале с увеличением давления прессования (плотности) разбухание уменьшается, а затем увеличивается.

На рис. 4 показана зависимость разбухания от плотности материала. Уменьшение разбухания с увеличением плотности можно

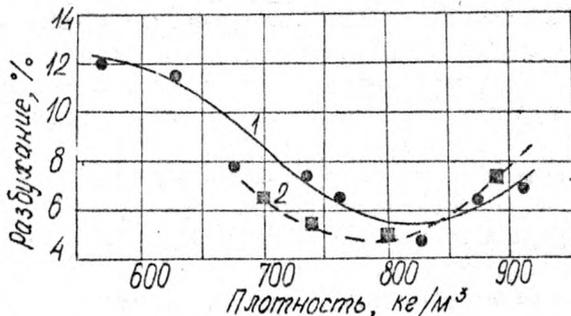


Рис. 4. Зависимость плотности от разбухания:

1 — по результатам испытаний ЗИО производственных партий; 2 — по результатам лабораторных испытаний

объяснить улучшением склеивания частиц. Возрастание разбухания при плотности более 800 кг/м^3 можно объяснить тем, что ее повышение происходит за счет увеличения навески пресс-материала, а это приводит к увеличению давления прессования и соответственно внутренних напряжений в материале. Во время длительной выдержки в воде (24 ч) физические и химические связи в материале ослабевают и древесные частицы, как сжатые пружины, выпрямляются. За счет этого и происходит увеличение толщины плиты.

УДК 674.81.049.3

М.Н.Ильичева

(Уральский лесотехнический институт)

ПОЛУЧЕНИЕ ОГНЕЗАЩИЩЕННЫХ ЛИГНОУГЛЕВОДНЫХ ДРЕВЕСНЫХ ПЛАСТИКОВ

Известно, что материалы и изделия на основе древесины получают все более широкое распространение в народном хозяйстве. К ним предъявляются требования, одним из которых является огнестойкость. Этот показатель особенно важен при использовании материалов в конструкциях и элементах отделки жилых и общественных зданий.

В последние годы появилась широкая номенклатура изделий, в состав которых входит неделовая древесина: опилки, стружка, кора и т.д. По отношению к воздействию высоких температур и открытого пламени плитные материалы из указанных составляющих (зачастую отходов лесной и деревообрабатывающей промышленности) исследовались достаточно детально [1]. В этом аспекте лигноуглеводные древесные пластики (ЛУДП) еще не изучались, хотя в связи с предполагаемым широким использованием пластиков появилась необходимость в значительном расширении их номенклатуры.

В данной работе излагаются результаты исследований по получению огнезащитных лигноуглеводных древесных пластиков (О-ЛУДП). За основу была принята методика получения и испытания огнезащитных древесноволокнистых плит (О-ДВП). Установлено [2, 3], что наиболее эффективным средством для получения О-ДВП являются составы на основе ортофосфорной кислоты и мочевины. Естественно, мы попытались использовать их для повышения огнезащитности ЛУДП. Однако известно, что принцип получения ЛУДП и ДВП различен [2, 4], поэтому нельзя было предполагать, что при введении компонентов, способствующих увеличению огнезащитности ДВП, такой же результат получится и для пластиков без добавления связующих. Иная диффузия огнезащитных веществ внутри последних, новые связи, отсутствие связующих, различия в технологии изготовления указанных плитных материалов, неодинаковая плотность и толщина - все это говорит о том, что закономерности, присущие О-ДВП, здесь могут иметь иной характер.

Предварительные опыты с рекомендуемыми количествами компонентов в рецептуре огнезащитных составов в целом показали их

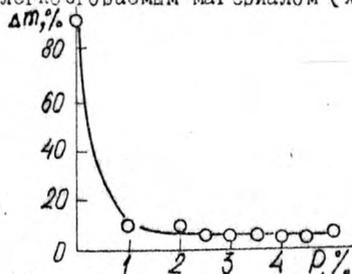
пригодность для ЛУДП. Однако в связи с вышеуказанными особенностями пришлось проводить испытания, варьируя содержание компонентов в огнезащитном составе.

Методикой эксперимента предусматривалось добавление огнезащитного состава в пересчете на содержание фосфора в древесных частицах 1...6% на 100 мас.ч. абсолютно сухого материала. Огнезащитный состав приготавливали конденсацией ортофосфорной кислоты и мочевины при температуре 132°C в мольном соотношении 1:1,5. После охлаждения до 60°C в продукт конденсации добавляли 1 моль свободной мочевины и разбавляли водой до 50-процентной концентрации. Раствор путем воздушного распыления вводили в сосновые опилки, и прессовали О-ЛУДП при следующем режиме: давлении прессования - 2,5 МПа, температуре - 170°C, влажности исходного сырья - 10%, продолжительности прессования - 1 мин/мм толщины готового изделия с последующим охлаждением плит пресса без снятия давления.

Критериальным параметром во всех случаях являлась горючесть материала, определяемая с помощью экспресс-методов в огневой трубе [5] на образцах размером 150 x 35 x 10 мм. При проведении испытаний фиксировалось время самостоятельного горения образцов τ_c и время тления $\tau_{тл}$.

На основе выполненных экспериментов построен график горючести ЛУДП в зависимости от количества ортофосфорной кислоты в рецептуре огнезащитного состава.

Рассматривая график (рисунок), можно выявить следующие основные закономерности. Пластики, изготовленные из древесных отходов без добавления связующих, при отсутствии огнезащитных веществ являются легкогорящим материалом (хотя в сравнении с на-



Горючесть ЛУДП в зависимости от количества в рецептуре ортофосфорной кислоты (в пересчете на фосфор)

туральной древесины возгораемость ЛУДП наступает спустя значительно больший промежуток времени, что можно объяснить как повышенной плотностью пластиков, так и влиянием новых связей).

Существенное повышение огнезащитности ЛУДП имеется уже при наличии в огнезащитном составе 1% фосфора. Значительного повышения огнезащитности не наблюдается при содержании фосфора свыше 2,5%, поэтому в реальных условиях изготовления О-ЛУДП можно ограничиться этим его количеством.

Пластики без добавления связующих, изготовленные по установленной технологии, характеризуются определенными показателями физико-механических свойств. Введение дополнительного компонента, каковым является огнезащитный состав, связано с возможностью возникновения новых соединений между отдельными составляющими, из которых изготавливаются пластики, что может привести к изменению свойств готовых изделий. Поэтому необходимо было экспериментально определить режимы прессования О-ЛУДП, позволяющие получить материал с высокими показателями физико-механических свойств. Для эксперимента плиты без огнезащитного состава (контрольные) изготавливались при давлении прессования 2,5 МПа, температуре 170°C, влажности исходного сырья 22%, времени горячего прессования 1 мин/мм толщины готовых изделий. Эти условия являются оптимальными для данного вида сырья [4]. О-ЛУДП изготовлялись из того же сырья, обработанного 50-процентным водным раствором огнезащитного состава. Расход компонентов на 100 мас. ч.: ортофосфорная кислота - 7,9, мочевины - 7,26, дополнительно введенная мочевины - 4,84. Попытки изготовить О-ЛУДП при тех же режимах привели к неудовлетворительным результатам: в плоскости плит появлялись трещины, распространяющиеся в разных направлениях. Поэтому возникла необходимость поиска параметров прессования, при которых пластики, будучи огнезащитными, сохраняли бы высокие показатели физико-механических свойств.

Для определения оптимальных параметров изготовления пластиков был реализован факторный план $2^3 - 1$. Уровни варьирования факторов приведены в табл.1 (x_1 - температура прессования, °C; x_2 - влажность материала, %; x_3 - время прессования, мин/мм).

В табл.2 приведены условия проведения и результаты опытов, где Y_1 - предел прочности при статическом изгибе, МПа; Y_2 - разбухание по толщине, %; Y_3 - потеря массы, %.

После соответствующей обработки [6] получены уравнения регрессии для Y_1 и Y_2 :

Электронный архив УГЛТУ

$$y_1 = 20,4 - 0,8x_1 - 3,1x_2 - 0,5x_3, \quad (1)$$

$$y_2 = 11,2 - 1,4x_1 - 0,9x_2 + 0,8x_3. \quad (2)$$

Таблица 1

Уровни варьирования факторов

Наименование уровней	Факторы		
	x_1	x_2	x_3
Основной уровень 0	165	10	1,0
Интервал варьирования	10	2	0,2
Верхний уровень +	175	12	1,2
Нижний уровень -	155	8	0,8

Таблица 2

Условия проведения и результаты опытов

Факторы			Отклики		
x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3
+	+	+	16,1	9,7	4,9
+	-	-	23,2	9,9	4,8
-	+	-	18,1	10,9	5,3
-	-	+	23,7	14,2	5,1
0	0	0	23,8	9,8	3,9

Анализируя уравнение (1) можно отметить, что главное воздействие на прочность 0-ЛУДП оказывает влажность исходного пресс-материала. В связи с этим в процессе дальнейших исследований внесены коррективы в режимы изготовления 0-ЛУДП. Выявлены следующие оптимальные значения параметров прессования огнезащитенных пластиков: температура 165...170°C, влажность 8...10%. Следовательно, существенно (более чем вдвое) уменьшилась оптимальная влажность обработанной пресс-массы, а температура снизилась незначительно.

Далее приведены свойства контрольных пластиков и 0-ЛУДП.

	Контроль	0-ЛУДП
Предел прочности при статическом изгибе, МПа.....	20,3	23,3
Разбухание по толщине за 24 ч вымачивания в воде, %.....	15,0	10,9
Водопоглощение за 24 ч вымачивания в воде, %.....	16,5	12,5
Потеря массы, %.....	сгорают полностью	4,8

Электронный архив УГЛТУ

Таким образом, в результате проведенных исследований установлена возможность получения О-ЛДП путем введения огнезащитного состава, при этом не происходит ухудшения физико-механических свойств получаемого материала.

Литература

1. Леонович А.А. Теория и практика изготовления огнезащитных древесных плит. - М., 1978. - 176 с.
2. Леонович А.А. Современные способы изготовления огнезащитных древесных плит: Обзор. - М., 1978. - 36 с.
3. А.с.517491 СССР. Антипирен и способы его приготовления /А.А.Леонович (СССР)//Открытия. Изобретения. - 1976. - № 22.
4. Плитные материалы и изделия из древесины /Под ред.Петри В.Н. - М., 1976. - 350 с.
5. ГОСТ 17088-71. Пластмассы. Методы определения горючести. - М.: Изд-во стандартов, 1976.
6. Адлер Ю.П., Маркова В.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. 2-е изд. - М., 1976.

УДК 674.815-41:539-37

Дубров В.Н., Скопин Б.Н.
Зинченко А.А., Бариев Р.Г.

(Кировский политехнический институт)

ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТИ ДЕТАЛЕЙ ИЗ ДРЕВЕСНОЙ ПРЕССОВОЧНОЙ МАССЫ (МДП) ЗА СЧЕТ ОРГАНИЗАЦИИ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛА

Отраслевая лаборатория древопластиков при Кировском политехническом институте выполняет работы по замене металлов на древесную прессовочную массу - МДП (ГОСТ 11368-79) в деталях машин, выпускаемых предприятиями Минтяжмаша. Среди этих деталей - несколько типоразмеров закладных крышек редукторов РМ-650 и РМ-500. При передаче крутящего момента в редукторах со стороны косозубого зацепления на валы действуют осевые усилия P_0 величиной от 5 до 20 кН. Эти усилия воспринимаются закладной крышкой и стремятся разрушить ее срезом по цилиндрической поверхности с диаметром d и высотой h , как показано на рис.1.

В ходе отладки технологии изготовления крышек прессованием из МДП проводили их прочностные испытания в лаборатории, имитируя

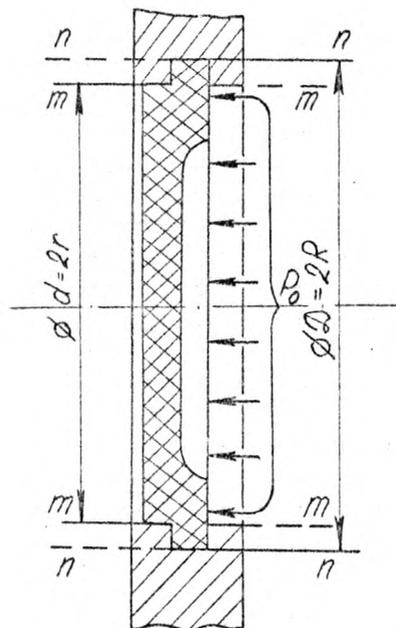


Рис. I. Закладная крышка, нагруженная перерезывающей силой P_0

условия нагружения крышек в редукторе. Результаты испытаний крышек из древесной массы марки МДПК-В_д, имевших одинаковую высоту бурта h , но разные диаметры D , оказались неожиданными: крышки диаметром $D = 180$ мм и более разрушались сколом при нагрузках не выше 20 кН, тогда как крышки меньшего диаметра ($D = 150$ мм и $D = 130$ мм) выдерживали нагрузку не ниже 40 кН. Удивлению вызвал как сам невысокий уровень сопротивления деталей, так и снижение прочности крышек большего диаметра, несмотря на их преимущество в величине площади рабочего сечения ($F = \pi \cdot d \cdot h$).

Цель излагаемой здесь работы заключалась в выяснении причины обнаруженного неожиданного различия в несущей способности крышек разного диаметра, а также в том, чтобы добиться повышения прочности крышек больших диаметров без увеличения площади их рабочих сечений.

Известно, что в композиции "полимерное связующее - древесные частицы" последние повышают сопротивление материала, препят-

ствую разрушению его сколом по относительно хрупким прослойкам связующего. Именно поэтому, например, при испытании на прочность резом образцов из материала МДПК-В₄ (бруски 10x15x160 мм), полученных прессованием, среднее значение разрушающего напряжения τ_B достигает ~ 50 МПа, а на образцах тех же размеров, но вырезанных фрезерованием из прессованной широкой пластины, это напряжение составляет всего 35 МПа. В первом случае древесные частицы (средняя длина l которых приблизительно равна 25 мм) упакованы преимущественно вдоль образца. При испытании все они должны быть перерезаны в поперечном направлении. Отсюда высокая прочность. Во втором случае частицы древесины расположены под разными углами, количество перерезаемых под прямым углом частиц меньше, отчего прочность ниже. В круглой пластине, отпрессованной из МДП, сопротивление материала срезу также не одинаково в разных точках, а изменяется вдоль радиуса от $\sim 10,0$ МПа у края пластины до ~ 35 МПа в ее центре (рис.2).

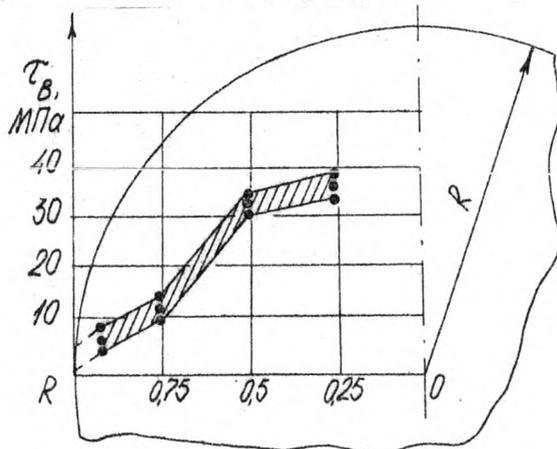


Рис.2. Распределение значений сопротивления материала срезу τ_B в пластине из МДП

Такое распределение прочности, конечно, тоже связано с особенностями структуры материала: в центре пластины армирующие древесные частицы дезориентированы, а непосредственно у кромки в узкой зоне они ориентированы примерно в окружном направлении вследствие их взаимодействия со стенкой формы при прессовании. В этой зоне плоскость среза при испытании образца параллельна

древесным частицам, отчего сопротивление срезу понижено.

Вероятно, то же самое имеет место и в структуре материала в крышках редукторов (см. рис. I): древесные частицы вблизи поверхности среза (радиусом R) ориентированы в направлении окружности. Можно предположить, что глубина краевой зоны с такой ориентацией древесных частиц зависит от соотношения между длиной частиц l и радиусом кривизны R края детали (или практически радиусом кривизны стенки и пресс-формы в плане). При некоторой достаточно малой величине отношения $\alpha = l/R$ "слабая" краевая зона шире (рис. 3, а), вероятность ее объединения с контуром среза диаметром d больше. Следовательно, в случае малого значения отношения $\alpha = l/R$ сопротивление материала срезу в этой краевой зоне и несущая способность детали будут пониженными. Наоборот, при сравнительно высоких значениях отношения $\alpha = l/R$ прочность должна быть выше, так как при срезе по контуру $m-m$ будут неизбежно рассекаться армирующие частицы длиной l (рис. 3, б).

Реальность этой схемы подтверждается тем фактом, что при одинаковых значениях высоты бурта h и одинаковых расстояниях $(D-d)$ в крышках (см. рис. I) их несущая способность различна. Более низкая прочность соответствует крышкам с диаметром $D \geq 180$ мм - для них $\alpha \leq 0,26$, а высокой прочности крышек диаметром $D \leq 150$ мм соответствует значение $\alpha \geq 0,33$. В последнем случае обеспечен двойной запас по несущей способности крышек и никаких дополнительных средств упрочнения не требуется. Для повышения несущей способности деталей, для которых отношение $\alpha = l/R$ меньше ориентировочно установленной величины $0,26 \dots 0,3$, потребовались дополнительные приемы, направленные на улучшение структуры материала в рабочем сечении.

Управление структурой с помощью конструктивных элементов пресс-формы

Известно из практики прессования, что под давлением в пресс-форме жесткие волокна наполнителя (или арматуры) перемещаются в определенных характерных потоках материала, в том числе от центра формы к ее периферии. Если полагать, что при прессовании МДП древесные частицы тоже ведут себя как жесткие включения в объеме вязкого неотвержденного связующего, то их ориентацию в текущем потоке можно организовать. С этой целью нижнюю

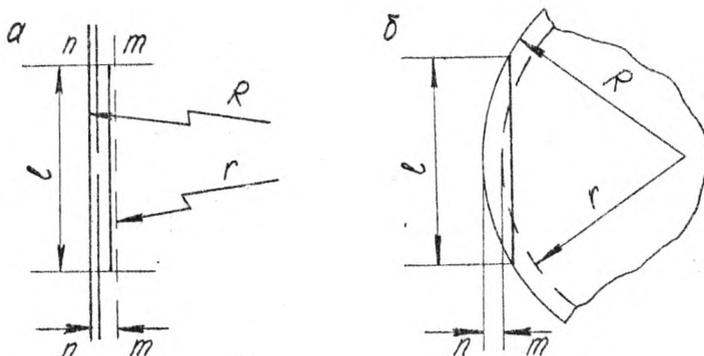


Рис. 3. Схема взаимного расположения частиц древесного наполнителя длиной l , стенки пресс-формы радиуса R и контура среза в детали радиуса r при малом (а) и сравнительно большом (б) отношении $\alpha = l/R$

формирующую поверхность пуансона при изготовлении крышек больших диаметров ($\varnothing \geq 180$ мм) снабдили поясом из радиальных шлицев. Вершины шлицев обращены к прессуемому объекту, высота шлицев 4 мм, а расстояния между ними – не более средней длины древесных частиц. В процессе течения материала от центра матрицы к ее боковой стенке частицы древесины по замыслу должны были оказаться под воздействием со стороны стенок радиальных шлицев пуансона и самостоятельно ориентироваться в радиальном направлении в объемах материала между шлицами вблизи края будущей детали (т.е. у стенки пресс-формы). На рис.4 показано, как выглядит крышка, полученная описанным способом: она имеет кольцо вой пояс из радиальных ребер, в пределах которых частицы древесины ориентированы радиально и пересекают контур среза радиуса r . К сожалению, испытания таких крышек на прочность показали, что их несущую способность существенно повысить не удалось: среднее значение осевой разрушающей нагрузки стало всего 22 кН вместо ~20 кН для гладкой крышки. Очевидно, для успешного саморегулирования структуры древесных слоев с помощью специальных конструктивных особенностей пресс-форм необходимо дальнейшее изучение закономерностей течения двухфазного материала типа МДП при прессовании.

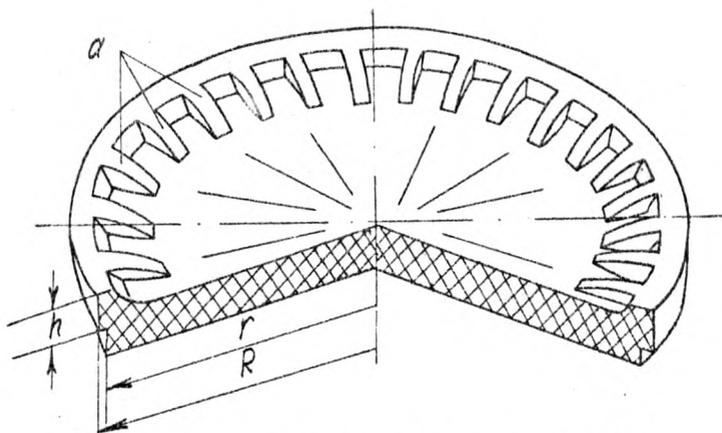


Рис. 4. Вид крышки редуктора, получившей радиальную ориентацию древесных армирующих частиц в объеме ребер α

Ориентирующая загрузка материала в пресс-форму с помощью специального съемного приспособления

На рис. 5 показано поперечное сечение пресс-формы I (пуансон не показан) с вложенным в нее ориентирующим приспособлением. Оно состоит из корпуса 2 и двух камер: верхней 3 и нижней 7. Обе камеры снабжены направляющими листами, причем верхние листы 4 установлены строго в тех же плоскостях, что и нижние листы 6. Плоская подвижная диафрагма 5 выполнена сплошной и плотно вставляется между верхней и нижней камерами. Верхняя камера заполняется пресс-массой, когда приспособление еще не вставлено в форму. Направляющие листы, расположенные в плане радиально, обеспечивают частицам древесины радиальную же ориентацию. После помещения устройства в пресс-форму диафрагма 5 из него извлекается, и частицы сразу под собственным весом падают в полость матрицы, не теряя заданной радиальной ориентации благодаря наличию и характеру установки нижних направляющих листов. Применение таких ориентирующих устройств позволило получить в крышках из МДП улучшенную структуру материала и достичь требуемого запаса прочности при диаметрах $D \geq 180$ мм. Крышки по такому способу изготавливаются серийно на Кировском заводе синтетических стройматериалов. В свою очередь, Ленин-

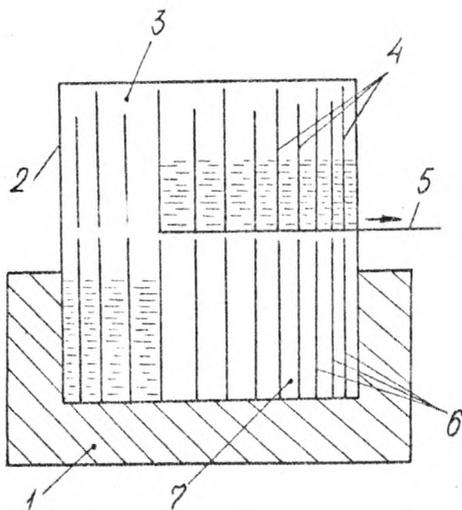


Рис. 5. Ориентирующее приспособление с пресс-формой в рабочем положении

градский машиностроительный завод внедрил такие крышки из МДП взамен чугунных с положительным экономическим эффектом.

Выводы

1. Показано, что важная структурно-чувствительная характеристика - прочность материала на срез вблизи кромок плоских деталей из МДП - зависит от соотношения между средним значением длины ℓ древесных армирующих частиц, с одной стороны, и радиусом кривизны стенки пресс-формы R в плане - с другой. В частности, для кожуховых пластин прочность материала у кромки удовлетворительна ($\sigma_B = 25$ МПа) при величине указанного отношения $\alpha \geq 0,30$.
2. При величине отношения $\alpha \leq 0,30$ благоприятную структуру материала и требуемую несущую способность деталей в серийном производстве получили за счет ориентирующей загрузки материала в пресс-форму.

УДК 674.817

П.П.Третьяк, А.Ю.Шипицын
(Уральский лесотехнический институт)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ОКОРКИ ДРЕВЕСИНЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ ДРЕВЕСНЫХ ПРЕССОВОЧНЫХ МАСС

Многие деревообрабатывающие предприятия перерабатывают древесину в неокоренном виде, вследствие чего на биржах сырья и в древесно-подготовительных цехах накапливаются значительные количества отходов окорки древесины, которые в большинстве случаев вывозятся в отвалы, тем самым загрязняя окружающую среду.

Разработка рациональных способов утилизации многомиллионных объемов отходов окорки древесины не только усилит комплекс природоохранных мер, но принесет народному хозяйству значительный экономический эффект за счет комплексного использования древесного сырья. Кора является основным компонентом древесных отходов, образующихся при окорке круглого леса. Утилизация ее — одна из самых сложных проблем в комплексе вопросов по переработке отходов древесины из-за своеобразия анатомического строения коры. Как известно, кора состоит из двух резко отличающихся по строению, химическому составу, физическим свойствам частей: наружной (корковой) и внутренней (лубяной) с постепенным или резким переходом от одной части к другой. Соотношение их различно в зависимости от породы деревьев, их возраста и расположения коры по высоте ствола.

Одним из рациональных путей использования древесной окорки может быть наряду с производством ДСП и плит на минеральном связующем получение масс древесных прессовочных (МДП). Для производства МДП в настоящее время в качестве наполнителя применяются различные древесные отходы — опилки, стружка, крошка. В качестве связующего применяются фенолоформальдегидные резольные олигомеры и реже мочевиноформальдегидные. Фенолоформальдегидное связующее, несмотря на более высокую стоимость по сравнению с мочевиноформальдегидным, позволяет получать пресс-изделия с повышенными прочностными свойствами и водостойкостью.

Применение совмещенного фенолоформальдегидного олигомера для производства МДП позволяет значительно уменьшить расход связующего без ухудшения основных физико-механических свойств

изделий и исключить стадию сушки пресс-материала*. Использование отходов окорки древесины для производства МДП на совместном фенолоформальдегидном связующем позволит не только расширить ассортимент пресс-материалов, утилизировать имеющиеся отходы, но и получить экономически выгодный материал, который может быть использован для производства методом прессования различных изделий.

Ниже приведены результаты исследований по получению МДП сухомокрым способом на основе фенолоформальдегидных новолачных и резольных олигомеров. В качестве наполнителя применялись отходы окорки сплавной древесины, содержащие 15% древесины и 85% коры, предварительно высушенные до влажности 6...7% и измельченные. Фракционный состав отходов следующий, %: размер частиц более 10 мм - 6,38; от 10 до 5 - 41,88; от 5 до 2 - 47,38; от 2 до 1 - 1,86; от 1 до 0,5 - 1,86 и менее 0,5 мм - 0,64.

В качестве связующего использовали фенолоспирт 50-процентной концентрации марки Б и новолачный порошкообразный олигомер СФ-ОЮ. Соотношение олигомеров по абсолютно сухой массе - 1:1. В качестве смазывающего вещества использовали олеиновую кислоту в количестве 1%. Для снижения стоимости материала обрабатывалась рецептура с минимальным содержанием связующего.

МДП на основе отходов окорки древесины сравнивались с пресс-материалом МДПО-В по ГОСТ 11368-79, полученным на основе древесных опилок и водорастворимого фенолоформальдегидного олигомера марки СМ-30II, содержание которого по сухой массе составляет 30%.

В процессе приготовления пресс-массы в отходы древесной окорки при работающем смесителе с помощью распылителя вводились олеиновая кислота, фенолоспирт, затем порошкообразный новолак с размером частиц не более 0,3 мм. Фенолоспирт, увлажняя наполнитель, способствует равномерному распределению связующего в композиции. Совмещение олигомеров начинается при растворении новолака в фенолоспирте и заканчивается при отверждении связующего в процессе переработки пресс-материала. После смешения компонентов влажность МДП составляла до 10%, масса имела рассыпчатый вид, не слипалась, хорошо дозировалась и без предварительного высуши-

* А.с.1065449 СССР. МКИ с 0,8 L 97/02. Древесная пресс-композиция /И.П.Трегьяк, И.И.Алексеев, Р.Н.Подшивалов (СССР)//Открытие. Изобретения. - 1984. - № 1. - С.111.

Электронный архив УГЛТУ

вания перерабатывалась в стандартные образцы для испытаний при температуре $155 \pm 5^\circ\text{C}$, давлении 30 МПа и выдержке 1 мин/мм. При отработке рецептуры пресс-композиций изучалось влияние количества совмещенного связующего и режимов переработки на технологические и эксплуатационные свойства материала.

Влияние содержания совмещенного фенолоформальдегидного связующего в МДП исследовано в пределах от 2 до 50%. Результаты испытаний (табл. I) показывают, что с увеличением количества связующего повышается текучесть и водостойкость пресс-изделий. Однако прочностные свойства изделий растут только до содержания связующего в МДП 15%, а затем снижаются. Причиной этого является повышенная хрупкость связующего.

Таблица I

Влияние содержания совмещенного связующего на свойства МДП

Содержание связующего, %	Текучесть (по приведенному диаметру), мм	Ударная вязкость, кДж/м ²	Водопоглощение, %	Разрушающее напряжение, МПа	
				при изгибе	при сжатии
2	76,87	4,6	154,5	9,7	101,64
5	81,88	5,2	134,1	18,83	106,79
10	87,6	5,2	97,5	20,70	109,52
15	88,28	4,8	16,1	25,33	117,07
20	91,87	3,4	9,8	23,10	119,07
30	97,41	3,2	8,3	14,06	114,81
40	100,89	2,5	5,3	12,79	112,11
50	129,89	2,0	3,0	13,80	102,68

В работе изучено влияние режимов переработки (давления, температуры и времени выдержки) в процессе прессования на физико-механические свойства МДП при содержании в них 15% совмещенного фенолоформальдегидного связующего. Влияние давления прессования изучено в пределах от 10 до 70 МПа (табл.2) при температуре 150°C и выдержке 1 мин/мм. С повышением давления прессования до 40 МПа улучшаются все физико-механические свойства пресс-изделий. Дальнейшее повышение давления прессования до 70 МПа не дает значительного улучшения свойств изделий. Текучесть пресс-материала с увеличением давления постоянно возрастает.

Оптимальные температура и время прессования пресс-материала выбирались методом математического планирования эксперимента.

Таблица 2

Влияние давления прессования на свойства МДП

Давление прессования, МПа	Текучесть (приведенный диаметр), мм	Водопоглощение, %	Ударная вязкость, кДж/м ²	Разрушающее напряжение, МПа	
				при изгибе	при сжатии
10	55,39	31,52	2,32	21,13	89,23
20	69,33	25,12	2,61	25,01	102,45
30	77,4	19,20	3,28	27,08	112,61
35	80,71	14,81	3,69	28,27	116,42
40	81,29	12,84	3,82	32,93	118,68
50	83,7	11,59	3,86	32,84	120,69
60	86,26	11,22	3,85	32,90	127,21
70	91,13	11,15	3,83	32,96	129,53

В качестве параметров оптимизации взяты текучесть пресс-массы по приведенному диаметру, мм (Y_1), водопоглощение пресс-изделий за 24 ч в холодной воде, мас. % (Y_2), разрушающее напряжение при изгибе, МПа (Y_3). Условия планирования факторов приведены в табл.3.

Таблица 3

Условия планирования эксперимента

Уровни факторов	Код	Факторы	
		X_1	X_2
Основной уровень	0	155	1
Шаг варьирования	-	15	0,5
Верхний уровень	+1	170	1,5
Нижний уровень	-1	140	0,5

Примечание. X_1 - температура прессования, °C; X_2 - выдержка при прессовании, мин/мм.

Матрица планирования эксперимента и его результаты приведены в табл.4.

Проведенные дисперсионные и регрессионные анализы показали, что зависимость параметров оптимизации от варьируемых факторов может быть выражена следующими уравнениями:

$$Y_1 = 86,22 + 4,9 X_1 + 2,45 X_2 - 1,1 X_1^2 - 1,05 X_2^2 + 1,05 X_1 X_2;$$

$$Y_2 = 11,46 - 2,44 X_1 - 1,73 X_2 + 0,66 X_1^2 + 0,62 X_2^2 + 0,55 X_1 X_2;$$

Таблица 4

Матрица планирования и результаты экспериментов

Факторы				Отклики		
X ₁		X ₂		Y ₁	Y ₂	Y ₃
код	! натур.	! код	! натур.			
-I	I40	-I	0,5	77,8	I7,34	20,72
0	I55	-I	0,5	83,8	I3,47	28, I7
+I	I70	-I	0,5	84,4	II,93	27,30
-I	I40	0	I,0	79,5	I5,25	29,99
0	I55	0	I,0	85,4	II,2I	29,68
+I	I70	0	I,0	9I,5	9,22	3I,5I
-I	I40	+I	I,5	8I,3	I2,32	28,27
0	I55	+I	I,5	87,3	IO,93	28, I5
+I	I70	+I	I,5	92, I	9, IO	29,03

$$Y_3 = 30,09 + 2,14 X_1 + 1,5 X_2 - 1,53 X_1^2 - 2,12 X_2^2 - 1,455 X_1 X_2$$

На основании математического анализа и построенной математической модели было показано, что повышение температуры прессования увеличивает текучесть МДП, а время выдержки при прессовании мало влияет на этот показатель. Водостойкость пресс-изделий возрастает с увеличением температуры и выдержки при прессовании. Наибольшим разрушающим напряжением при изгибе обладают пресс-изделия, полученные при температуре 170°C и выдержке 0,8 мин/мм толщины изделия, являющихся оптимальными для переработки МДП на основе отходов окорки древесины и совмещенного фенолоформальдегидного связующего.

Основные физико-механические свойства МДП на основе фенолоформальдегидного связующего и отходов окорки древесины приведены далее.

	МДП на основе отходов окорки	МДПО-В (ГОСТ II368-79)
Плотность, кг/м ³	I230	I300...I380
Содержание летучих веществ, %	8...IO	6...IO
Разрушающее напряжение, МПа:		
при изгибе.....	3I,5I	49
при сжатии.....	II7,07	98
Ударная вязкость, кДж/м ²	4,3	4
Водопоглощение за 24 ч, %	9,3	6
Текучесть (по приведенному диаметру), мм.....	9I,4	IO5

Электронный архив УГЛТУ

Как следует из вышеприведенных данных, физико-механические свойства МДП на основе отходов окорки древесины, в основном, близки к свойствам МДПО-В, полученной на основе древесных опилок.

В табл.5 приведены состав и ориентировочная стоимость сырья на 1 т готовой продукции разработанного материала и МДПО-В. При этом стоимость отходов окорки древесины 60-процентной влажности взята, как и стоимость опилок, 20,2 руб/т. Однако затраты на сырье предлагаемого материала почти в два раза меньше, чем МДПО-В.

Таблица 5
Состав и затраты по сырью при изготовлении МДП

Состав сырья	МДП на основе отходов окорки		МДПО-В ГОСТ II 368-79	
	содержание, %	стоимость, р.	содержание, %	стоимость, р.
Фенолоформальдегидный олигомер марки СФЖ-30II	-	-	30	187,5
Фенолоспирт	7,5	41,22	-	-
Новолак СФ-ОЮ	7,5	37,8	-	-
Древесное сырье	34	40,4	65	22,62
Олеиновая кислота	1	7,7	0,8	6,89
Нигрозин	-	-	2,2	13,5
Уротропин	-	-	2,0	2,94
Итого	100	127,12	100	233,45

МДП на основе отходов окорки древесины и совмещенного фенолоформальдегидного связующего могут быть рекомендованы для получения строительных изделий, деталей мебели, к которым не предъявляются повышенные требования по водостойкости и прочности. Использование отходов окорки древесины будет способствовать решению вопросов охраны окружающей среды и расширению сырьевой базы производства МДП. Следовательно, внедрение результатов исследований в народное хозяйство позволит получить значительный экономический и социальный эффект.

УДК 628.511

В.М.Балакин, Н.И.Коршунова, В.В.Глухих
(Уральский лесотехнический институт)

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА, ВЫДЕЛЯЮЩЕГОСЯ ИЗ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

Выделение формальдегида в настоящее время является одной из проблем, связанных с производством и применением древесно-стружечных плит (ДСП). Для его определения разработано достаточно большое количество методов, наиболее распространены экстракционные и эмиссионные (газоаналитические) [1].

Эмиссионные методы могут дать наиболее достоверные результаты, так как с их помощью определяется выделение формальдегида из ДСП в воздушную среду. Разработано несколько вариантов эмиссионных методов – могут меняться условия проведения испытаний, такие как объем, температура и влажность воздуха, насыщенность объема материалом.

У нас в стране санитарно-гигиенические исследования ДСП производят санитарно-эпидемиологические службы в соответствии с "Методическими указаниями по санитарно-гигиенической оценке полимерных строительных материалов, предназначенных для применения в строительстве жилых и общественных зданий", которые предусматривают проведение испытаний в натуральных, моделируемых и лабораторных условиях.

В натуральных условиях должен производиться анализ воздуха обитаемых натуральных объектов или экспериментальных помещений, в которых используется ДСП. Такие испытания проводятся редко, хотя и могут дать наиболее достоверные результаты.

Условия, близкие к условиям эксплуатации, можно создать при использовании специальных камер, обеспечивающих определение количества выделяющегося из ДСП формальдегида в задаваемых и контролируемых условиях.

Условия камерного метода, применяемого в различных странах, приведены в табл. I, из которой видно, что температура и влажность воздуха у нас в стране не заданы, а они оказывают очень существенное влияние на получаемые результаты. К тому же условия метода, применяемого у нас, в значительной степени отличаются от условий методов, принятых в других странах, и поэтому получаемые результаты невозможно сопоставлять. Камерный эмиссион-

Электронный архив УГЛТУ

Таблица 1

Определение количества выделившегося формальдегида из ДСП эмиссионным (камерным) методом

Условия метода	СССР	ФРГ	Финляндия	Дания
Объем камеры, м ³	-	40	0,12	0,12
Температура, °С	-	23±1	20±1	23±0,6
Относительная влажность, %	-	45±3	35 и 85	45±3
Кратность воздухообмена, за час	0,5	1,0	0,5	0,25
Насыщенность камеры материалом, м ² /м ³	0,4	1,0	1,0...2,0	2,25

ный метод длителен, требует применения специальных камер или климатических установок и поэтому не может быть рекомендован для внедрения на предприятиях.

Перфораторным (экстракционным) методом, являющимся для европейских стран стандартным, определяется не выделение формальдегида, а его содержание в плите. Согласно перфораторному методу формальдегид экстрагируется из ДСП сначала кипящим толуолом, а затем водой и определяется в водном растворе. Недостатком метода является зависимость результатов от влажности ДСП (табл.2).

Таблица 2

Влияние влажности ДСП на выделение формальдегида

Влажность образца, %	Количество формальдегида, определенное перфораторным методом, мг/100 г
2,9	47,9
9,6	58,2
17,3	73,8
18,7	75,3

В ФРГ разработан очень простой в аппаратном оформлении метод, названный методом *WKG* по названию института им. Вильгельма Клаудитца. В основу метода положено определение содержания формальдегида в дистиллированной воде после выдержки над ней в воздушной среде сосуда образцов ДСП в течение 24 ч при температуре 40°C. В США и Японии в стандартных методах определения формальдегида, для которых установлена температура, время выдержки, объем сосуда и насыщенность объема материалом,

Электронный архив УГЛТУ

используется такой же принцип.

Определение формальдегида в водных растворах по перфораторному методу и методу *W/KI* рекомендуется проводить йодометрически, окисляя содержащийся формальдегид йодом с последующим титрованием избыточного йода раствором тиосульфата натрия. Йодометрически определяется не только формальдегид, но и все окисляемые йодом вещества, поэтому получаются завышенные значения, что подтверждается данными табл. 3.

Таблица 3

Зависимость количества определенного формальдегида от метода анализа

Время выдержки ДСП после изготовления, сут	Количество формальдегида, мг/100 г, выделившееся из ДСП в условиях метода и определенное		
	йодометрически	с хромотроповой кислотой	с ацетилацетоном
4	23,7	7,4	2,1
15	15,2	3,3	0,3
30	18,8	4,6	0,82

Для более точного определения, а также определения малых количеств выделившегося формальдегида рекомендуется использовать фотометрические методы, основанные на образовании окрашенных соединений.

Применяется реакция формальдегида с ацетилацетоном с образованием окрашенного в желто-зеленый цвет соединения. Метанол, фенол, ацетальдегид в количествах, превышающих десятикратное содержание формальдегида, не мешают определению.

При взаимодействии формальдегида с хромотроповой кислотой в сернокислой среде образуется соединение, имеющее в водных растворах розово-фиолетовую окраску, интенсивность которой пропорциональна содержанию формальдегида. Метод анализа с хромотроповой кислотой является стандартным для определения гигиенических показателей пластмасс. Недостатком его является то, что хромотроповая кислота взаимодействует со многими органическими соединениями, гидролизующимися в сернокислой среде и образующими формальдегид.

Более специфичным, по мнению авторов [2], является метод, основанный на взаимодействии формальдегида с солинохлоридом фенилгидразином в присутствии окислителя в щелочной среде с образованием окрашенного в красный цвет соединения. Метод отличается

оя высокой избирательностью, определению не мешают фенол, ацетон, метанол, уксусная и муравьиная кислоты, аммиак. Недостатком является высокая токсичность солянокислого фенолгидразина.

Как видно из приведенных в табл. 3 и 4 данных, результаты определения формальдегида разными методами не совпадают. В условиях эмиссионного метода выделяется, как правило, небольшое количество формальдегида, которое определяют с помощью хромотроповой кислоты. Могут быть использованы также методы анализа с ацетилацетоном и с солянокислым фенолгидразином. В условиях перфораторного метода и метода *WKI* выделяется значительно большее количество формальдегида, его определяют йодометрически.

Таблица 4

Номер пробы	Содержание формальдегида в водном растворе, мг/мл, определенное с	
	хромотроповой кислотой	фенилгидразином
1	0,0093	0,0122
2	0,0021	0,0040

Коэффициент корреляции между перфораторным методом и методом *WKI*, по данным зарубежных авторов [3], составляет 0,83 для ДСП, изготовленных в лаборатории, и 0,94 для ДСП промышленного производства. Но влажность плит должна быть не более 8...8,5%. При более высокой влажности плит корреляции между методами не наблюдается.

По нашим данным, наблюдается удовлетворительная линейная зависимость перфораторных значений от результатов газоаналитического метода и результатов газоаналитического метода от значений метода *WKI*.

На основании вышеизложенного считаем целесообразным рекомендовать к внедрению на предприятиях-изготовителях ДСП перфораторный метод или метод *WKI*, которые являются достаточно быстрыми и простыми в аппаратном оформлении, для осуществления технологического контроля за санитарно-гигиеническими свойствами ДСП.

Литература

1. Балакин В.М., Коршунова Н.И., Глухих В.В. Определение формальдегида, выделяющегося из древесностружечных плит / Ураль-

ский лесотехн.ин-т. - Свердловск. 1985. - Деп. во ВНИПИЗИ-
леспром. 1985, № 1508 лб.

2. Фотометрические методы определения формальдегида/

Синицына В.К., Холевинская Л.В., Подчайнова В.Н., Оглоблина Р.И.
/Уральский политехн.ин-т. - Свердловск, 1983. - Деп. в
НИИГЭХИМ, 1983, № 228 хл-Д83.

3. *Roffael E., Greubel D., Melhorn L. Über die Bestimmung der Formaldehydabgabe von Spanplatten nach dem Perforatorverfahren und der WKI-Methode. Holz-Zentralblatt, 1978. - 124. - S. 390-397.*

Электронный архив УГЛТУ

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Зиединьш И.О., Оконов Э.В. Тепловая активность модифицированной полистиролом древесины.....	3
Эльберт А.А., Рошмаков Б.В., Коврижных Л.П., Грибова Т.Л. Кинетика отверждения связующего на основе карбамидоформальдегидной смолы и лигносульфоната.....	9
Хотилович П.А., Гедьо В.М. Повышение стабильности связующего на основе карбамидоформальдегидной смолы и модифицированных лигносульфонатов для древесностружечных плит.....	17
Крогиус М.Э., Липцев Н.В., Казарновский А.М., Раскин М.Н. Получение лигнодревесноволокнистых плит сухим способом.....	22
Корнеев В.И., Яковлева Л.Н., Короткова Т.Ю., Двойрина Г.Я. Силикатная композиция для огнезащиты древесных материалов.....	29
Израелит А.Б., Бойцов П.В., Бочарова Т.Г. Прогнозирование распределения плотностей при прессовании древесностружечных плит.....	34
Крогиус М.Э., Чурбанова Т.Ю., Казарновский А.М., Раскин М.Н. Использование гидролизного лигнина в производстве древесностружечных плит.....	38
Израелит А.Б., Пильцер М.Ш. Остаточные напряжения в древесностружечных плитах.....	43
Эльберт А.А., Коврижных Л.П., Штембах А.П., Зубарева Т.А. Модификация технических лигносульфонатов для использования в качестве компонента связующего древесностружечных плит.....	47
Гамова И.А., Вихрева В.Н., Коромылова Т.С., Степовая Т.В. Модификация древесного наполнителя с целью направленного изменения свойств полимердревесных пресс-материалов.....	53
Царев Г.И., Громова Н.А., Цветкова Г.Н., Карпетьян Р.В. Роль веществ, летучих с паром, в производстве ДВП.....	56

Электронный архив УГЛТУ

- Царев Г.И., Тиме Н.С., Зубарев В.В. Проклейка древесно-волокнистых плит с применением сульфата меди.....59
- Гамова И.А., Тиме Н.С., Савельева О.М. Применение соединений карбамида в технологии древесноволокнистых плит.....63
- Гребенкина З.И., Жуков Н.А., Медведева Г.В., Уткин Г.К., Коротков В.В., Марченко П.Н. Извлечение сахаров из древесноволокнистой массы.....70
- Капе Т.К., Варес Т.К. Некоторые закономерности определения свободного формальдегида в древесностружечных плитах....80
- Азаров В.И., Ковернинский И.Н., Зайцева Г.В. Синтез лигнокарбамидоформальдегидной смолы.....85
- Пережохих Г.И., Чернышева В.А. Изучение биостойкости древесного пластика, полученного способом пьезотермической обработки ложноядровой древесины.....89
- Бабина М.Д., Попова Г.И., Белова Л.П., Перескокова И.И., Наумова Л.А., Матюшин И.Т., Казаков С.Б., Баковкин В.Н. Опыт применения промышленных отходов в составе трехслойных древесностружечных плит (ДСП).....92
- Бабина М.Д., Попова Г.И., Габец А.П., Матюшин И.Т. Изучение возможности получения древесностружечных плит с использованием сточных вод производства карбамидных смол.....95
- Балакин В.М., Глухих В.В., Горбунова Ю.Ю., Орлов С.А., Большухина О.В., Пинягина О.Г. Исследование влияния фенолов на свойства мочевиноформальдегидных олигомеров и древесностружечных плит.....98
- Третьяк П.П., Майбурова Л.В. Повышение текучести древесных прессовочных масс на основе совмещенного фенолоформальдегидного связующего.....107
- Дедюхин В.Г., Биндюкова Е.В., Чукин Н.В., Майбурова Л.В. Исследование влияния давления прессования на свойства ДСП....111
- Ильичева М.Н. Получение огнезащищенных лигноуглеводных древесных пластиков.....116
- Дубров В.Н., Скопин Б.Н., Зинченко А.А., Бариев Р.Г. Повышение прочности деталей из древесной прессовочной массы (МДП) за счет организации структуры материала.....120

Электронный архив УГЛТУ

Третьяк П.П., Шипицын А.Ю. Использование отходов
окорки древесины в производстве древесных прессовочных масс. .127

Балакин В.М., Коршунова Н.И., Глухих В.В. Методы опре-
деления формальдегида, выделяющегося из древесностружечных
плит.....133

Заявки посылать по адресу:
620032, Свердловск, Б-32, Сибирский тракт, 37
Уральский лесотехнический институт,
редакционно-издательский отдел

Св.план, 1986, поз.504

Технология древесных плит и пластиков
Межвузовский сборник

Редактор Е.Л.Михайлова
Корректор Л.А.Голда

Подписано в печать 23.07.86 НС34006 Формат 60 x 84 1/16
Б,мага типографская № 3 Плоская печать Усл.печ.л. 8,83
Уч.-изд.л. 9,5 Тираж 1000 экз. Заказ 1473 Цена 90 коп.

Редакционно-издательский отдел УПИ им.С.М.Кирова,
620002, Свердловск, УПИ, главный учебный корпус,
Цех № 4 производственного объединения "Полиграфист",
620151, г.Свердловск, ул.Тургенева, 20

Р Е Ф Е Р А Т Ы

УДК 674.049.002.61

Тепловая активность модифицированной полистиролом древесины. Зиединьш И.О., Оконов З.В. Технология древесных плит и пластиков. Межвузовский сборник. Свердловск, изд. УПИ им. С.М. Кирова, 1986, с. 3.

Установлена регрессионная зависимость, связывающая тепловую активность со структурными параметрами модифицированной древесины. Из полученных результатов следует, что объемные концентрации полистирола и воздуха в модифицированной древесине, а также ее плотность могут быть прогнозированы по тепловой активности материала, определенной неразрушающим методом.

Рис. 1, Табл. 4.

УДК 678.6:541.127

Кинетика отверждения связующего на основе карбамидоформальдегидной смолы и лигносульфоната. Эльберт А.А., Рошмаков Б.В., Коврижных Л.П., Грибова Т.Л. Технология древесных плит и пластиков. Межвузовский сборник. Свердловск, изд. УПИ им. С.М. Кирова, 1986, с. 9.

Изучена кинетика отверждения различных композиций связующего на основе карбамидоформальдегидной смолы и лигносульфоната по изменению количества метилольных групп и свободного формальдегида. Определены порядок реакции и константы скорости. Показана целесообразность использования персульфата аммония для отверждения связующего, в состав которого входит лигносульфонат. Древесностружечные плиты на основе разработанного связующего имеют высокую прочность, водостойкость и пониженную токсичность.

Рис. 4, Табл. 2. Библиогр. 5 назв.

УДК 674.817-41

Повышение стабильности связующего на основе карбамидоформальдегидной смолы и модифицированных лигносульфонатов для древесностружечных плит. Хотилович П.А., Гедьо В.М. Технология древесных плит и пластиков. Межвузовский сборник. Свердловск, изд. УПИ им. С.М. Кирова, 1986, с. 17.

Представлены результаты исследований по повышению стабильности связующего на основе смолы и модифицированных лигносульфонатов для древесностружечных плит.

Электронный архив УГЛТУ

Изучено влияние стабилизирующих веществ на свойства связующего.

Рис.4. Табл. I. Библиогр. 5 назв.

УДК 673.081.311

Получение лигнодревесноволокнистых плит сухим способом.

Крогиус М.Э., Липцев Н.В., Казарновский А.М., Раскин М.Н. Технология древесных плит и пластиков. Межвузовский сборник.

Свердловск, изд. УПИ им.С.М.Кирова, 1986, с.22.

Исследованы технологические факторы, влияющие на физико-механические свойства лигнодревесноволокнистых плит сухого способа формирования.

Рис.2. Табл. 3. Библиогр. 9 назв.

УДК 674.815-41:546.56

Силикатная композиция для огнезащиты древесных материалов.

Корнеев В.И., Яковлева Л.Н., Короткова Т.Ю., Двойрина Г.Н. Технология древесных плит и пластиков. Межвузовский сборник.

Свердловск, изд. УПИ им.С.М.Кирова, 1986, с.29.

Рассмотрены составы для огнезащиты древесных материалов.

Предложен эффективный огнезащитный состав, содержащий растворимое калиевое стекло, двухкальциевый силикат, молотую слюду, каолин, аэросил, хлористый магний и синтетическую смолу.

Табл. I. Библиогр. 4 назв.

УДК 674.815-41:621.317

Прогнозирование распределения плотностей при прессовании древесностружечных плит. Израелит А.Б., Бойцов П.В., Бочарова Т.Г. Технология древесных плит и пластиков. Межвузовский сборник. Свердловск, изд. УПИ им.С.М.Кирова, 1986, с.34.

Анализируются причины разноплотности по толщине древесностружечных плит и предлагаются расчетные зависимости для корректировки плотности путем варьирования режимов пьезотермообработки.

Рис. I. Библиогр. 4 назв.

УДК 643.081.311

Использование гидролизного лигнина в производстве древесностружечных плит. Крогиус М.Э., Чурбанова Т.Ю., Казарновский А.М., Раскин М.Н. Технология древесных плит и пластиков. Межвузовский сборник. Свердловск, изд. УПИ им. С.М. Кирова, 1986, с. 38.

Проанализированы технологические трудности существующих способов утилизации гидролизного лигнина в производстве древесностружечных плит и свойства получаемых плит. Предложен способ использования мелкогранулированного гидролизного лигнина для получения облегченных древесностружечных плит.

Табл. 1. Библиогр. 8 назв.

УДК 674.815-41

Остаточные пьезотермические напряжения в древесностружечных плитах. Израелит А.Б., Пильцер М.Ш. Технология древесных плит и пластиков. Межвузовский сборник. Свердловск, изд. УПИ им. С.М. Кирова, 1986, с. 43.

Выявлены причины появления остаточных напряжений в древесностружечных плитах, выведены теоретические закономерности для их определения и установлено относительное влияние этих остаточных напряжений на общую прочность плиты в зависимости от ориентации частиц.

Рис. 2. Табл. 1.

УДК 674.815-41

Модификация технических лигносульфонатов для использования в качестве компонента связующего древесностружечных плит. Эльберт А.А., Коврижных Л.П., Штембах А.П., Зубарева Г.А. Технология древесных плит и пластиков. Межвузовский сборник. Свердловск, изд. УПИ им. С.М. Кирова, 1986, с. 47.

Исследована возможность модификации технических лигносульфонатов персульфатом аммония. Приведены результаты испытаний связующего и древесностружечных плит на основе карбамидоформальдегидной смолы и модифицированного лигносульфоната.

Рис. 3. Табл. 3. Библиогр. - 4 назв.

УДК 674.817

Модификация древесного наполнителя с целью направленного изменения свойств полимердревесных пресс-материалов. Гамова И.А., Вихрева В.Н., Коромыслова Т.С., Степовая Т.В. Технология древесных плит и пластиков. Межвузовский сборник. Свердловск, изд. УПИ им.С.М.Кирова, 1986, с. 53.

Рассматривается влияние модификации древесного наполнителя на физико-механические свойства полимердревесных материалов. Установлен эффект малых добавок поверхностно-активных веществ и растворителей (диметилфосфорида, диметилсульфоксида) при использовании для получения материала фенолформальдегидного олигомера и отсутствие эффекта при применении формконденсатов (фенолоспиртов). Показана возможность снижения расхода связующего без ухудшения основных свойств полимердревесного материала.

Табл. 1. Библиогр. 3 назв.

УДК 674.817-41

Роль веществ, летучих с паром, в производстве ДВП. Царев Г.И., Громова Н.А., Цветкова Г.Н., Карапетьян Р.В. Технология древесных плит и пластиков. Межвузовский сборник. Свердловск, изд. УПИ им.С.М.Кирова, 1986, с. 56.

Рассматривается влияние летучих с паром веществ на выход водорастворимых и качество древесноволокнистых плит.

Табл. 2. Библиогр. 2 назв.

УДК 674.816-41

Проклейка древесноволокнистых плит с применением сульфата меди. Царев Г.И., Тиме Н.С., Зубарев В.В. Технология древесных плит и пластиков. Межвузовский сборник. Свердловск, изд. УПИ им.С.М.Кирова, 1986, с.59.

Показана возможность применения сульфата меди в качестве осадителя при проклейке древесноволокнистой массы. Эффективность проклейки не снижается при условии низкой pH волокнистой массы. Оптимальное содержание сульфата меди в проклеиваемой добавке способствует образованию комплексной соли. Свойства плит, полученных с использованием сульфата меди в кислой среде, не уступают свойствам плит, полученных при использовании серноокислого глинозема в нейтральной среде.

Рис. 2, Табл. 3, Библиогр. 4 назв.

УДК 674.317-41

Применение соединений карбамида в технологии древесноволокнистых плит. Гамова И.А., Тиме Н.С., Савельева О.М. Технология древесных плит и пластиков. Межвузовский сборник. Свердловск, изд.УПИ им.С.М.Кирова, 1986, с. 65.

Представлены результаты разработок по замене в технологии древесноволокнистых плит дефицитной токсичной смолы СЭЖ-3014 модифицирующими составами на основе карбамида с этиленгликолем и дикарбоновыми кислотами. Исследована возможность введения модифицирующего состава в массу плиты или на ее поверхность.

Табл. 5. Библиогр. 6 назв.

УДК 674.317-41

Извлечение сахаров из древесноволокнистой массы. Гребенкина З.И., Жуков Н.А., Медведева Г.В., Уткин Г.К., Коротков В.В., Марченко П.Н. Технология древесных плит и пластиков. Межвузовский сборник. Свердловск, изд.УПИ им.С.М.Кирова, 1986, с. 70.

Проводились исследования по извлечению сахаров из древесной массы, результаты которых показали, что скорость и степень извлечения сахаров мало зависят от температуры экстрагента (воды) в пределах от 20 до 90°C, но в значительной мере определяются гидромодулем (отношением массы жидкости к массе абс. сухого вещества).

Таким образом, в производстве ДВП без ущерба для качества плит дополнительно можно получать продукт кормового назначения, т.е. более полно использовать сырье.

Рис.5. Табл. I. Библиогр. 8 назв.

УДК 547.281.1:674.815

Некоторые закономерности определения свободного формальдегида в древесностружечных плитах. Капс Т.К., Варес Т.К. Технология древесных плит и пластиков. Межвузовский сборник. Свердловск, изд.УПИ им.С.М.Кирова, 1986, с. 80.

Обсуждается динамика выделения свободного формальдегида из древесностружечных плит, изготовленных на основе карбамидоформальдегидной смолы. Показано, что количество и скорость выделяющегося формальдегида зависят от температуры экстракций и от продолжительности перфораторного способа анализа. Выяснено, что свободный формальдегид, который определяется эмиссионным

методом, существует в древесностружечных плитах в виде равновесной паровой фазы в системе древесина - вода - моно- и полиметилгликолы.

Рис.2. Табл. I. Библиогр. 6 назв.

УДК 678.6

Синтез лигнокарбамидоформальдегидной смолы. Азаров В.И., Ковернинский И.Н., Зайцева Г.В. Технология древесных плит и пластиков. Межвузовский сборник. Свердловск, изд. УПИ им.С.М.Кирова, 1986, с.85.

Рассмотрены условия проведения синтеза лигнокарбамидоформальдегидной смолы. Показано, что при совместной конденсации щелочного сульфатного лигнина, карбамида и формальдегида в первую очередь протекает реакция карбамида с формальдегидом. Установлен порядок загрузки компонентов, определены оптимальная температура и время ведения синтеза лигнокарбамидоформальдегидной смолы.

Рис.1. Табл. I. Библиогр. 5 назв.

УДК 634.8-41:674(0.49.2:8.41)

Изучение биостойкости древесного пластика, полученного способом пьезотермической обработки ложнодровой древесины. Перекожих Г.И., Чернышева В.А. Технология древесных плит и пластиков. Межвузовский сборник. Свердловск, изд. УПИ им.С.М.Кирова, 1986, с.89.

Дана оценка биостойкости древесного пластика, полученного способом пьезотермической обработки ложнодровой древесины, по отношению к пленчатому домовому грибу.

Данные исследований свидетельствуют, что стойкость здоровой и ложнодровой зон древесины березы одинакова, а у модифицированной способом пьезотермической обработки резко возрастает.

Табл. I. Библиогр. 4 назв.

УДК 628.1:678.6

Опыт применения промышленных отходов в составе трехслойных древесностружечных плит (ДСП). Бабина М.Д., Попова Г.И., Белова Л.П., Перескокова И.И., Наумова Л.А., Матюшин И.Т., Казаков С.Б., Баковкин В.Н. Технология древесных плит и пластиков. Межвузовский сборник. Свердловск, изд. УПИ им.С.М.Кирова, 1986, с.92.

Приводятся данные лабораторных исследований и опытных работ по частичной (50%) и полной замене стружечноклеевой массы как во внутренней, так и наружных слоях ДСП продуктом очистки сточных вод производства смолы КФ-МГ. Реализация разработок может вдвое сократить расход формалина, стружки, что, по данным ВНИИДрева, позволит получить до 19 руб. (в расчете на 1 м³ плиты) экономии.

Табл. 1. Библиогр. 4 назв.

УДК 628.1:678.6

Изучение возможности получения древесностружечных плит с использованием сточных вод производства карбамидных смол. Бабина М.Д., Попова Г.И., Габец А.П., Матюшин И.Т. Технология древесных плит и пластиков. Межвузовский сборник. Свердловск, изд. УПИ им.С.М.Кирова, 1986, с.95.

Показана возможность при незначительных затратах на реконструкцию производства ДСП снизить себестоимость продукции и решить некоторые вопросы защиты окружающей среды.

Табл. 1. Библиогр. 2 назв.

УДК 674.815-41:630.824.834

Исследование влияния фенолов на свойства мочевиноформальдегидных олигомеров и древесностружечных плит. Балакин В.М., Глухих В.В., Горбунова Ю.Ю., Орлов С.А., Большухина О.В., Пинягина О.Г. Технология древесных плит и пластиков. Межвузовский сборник. Свердловск, изд. УПИ им.С.М.Кирова, 1986, с.98.

Исследовано влияние добавок фенола и резорцина на свойства мочевиноформальдегидной смолы КФ-МГ и древесностружечных плит.

Совместной конденсацией мочевины, формальдегида и фенолов получены новые образцы связующих. Определены физико-химические показатели смол и полученных на их основе древесностружечных плит.

Электронный архив УГЛТУ

Произведена оценка вклада фенола и резорцина в выделение формальдегида из древесностружечных плит.

Рис. 1. Табл. 3, Библиогр. II назв.

УДК 678.632

Повышение текучести древесных прессовочных масс на основе совмещенного фенолоформальдегидного связующего. Третьяк П.П., Майбурова Л.В. Технология древесных плит и пластиков. Межвузовский сборник. Свердловск, изд. УПИ им. С.М. Кирова, 1986, с. 107.

Исследовано влияние различных органических и неорганических добавок на текучесть прессовочных масс на основе совмещенного фенолоформальдегидного связующего. Методом математического планирования эксперимента выбран состав композиции повышенной текучести с добавками мочевины и комбинированными добавками мочевины и поливинилхлорида; мочевины и кубового остатка производства полипропилена. Приведены свойства пресс-масс и показана экономическая целесообразность их производства.

Табл. 3. Библиогр. 3 назв.

УДК 674.815-41

Исследование влияния давления прессования на свойства ДСП. Дедюхин В.Г., Биндюкова Е.В., Чукин Н.В., Майбурова Л.В., Технология древесных плит и пластиков. Межвузовский сборник. Свердловск, изд. УПИ им. С.М. Кирова, 1986, с. III.

Исследована зависимость плотности от навески при прессовании на опорных планках, а также плотности и толщины плиты от давления при прессовании без упорных планок.

Показано, что давление прессования, необходимое для получения требуемой плотности, значительно меньше, чем применяется в технологическом процессе при прессовании на опорных планках.

Приведено изменение водопоглощения и разбухания в зависимости от давления прессования.

Рис. 4.

УДК 674.81.049.3

Получение огнезащитных лигноуглеводных древесных пластиков. Ильичева М.Н. Технология древесных плит и пластиков. Межвузовский сборник. Свердловск, изд.УПИ им.С.М.Кирова, 1986, с.116.

Показана возможность получения огнезащитных пластиков с различным содержанием огнезащитного состава. Приведена оптимальная рецептура огнезащитного состава и определены оптимальные параметры изготовления плит.

Рис. 1. Табл. 3. Библиогр. 6 назв.

УДК 674.815-41:539-37

Повышение прочности деталей из древесной прессовочной массы (МДП) за счет организации структуры материала. Дубров В.Н., Скопин Б.Н., Зинченко А.А., Бариев Р.Г. Технология древесных плит и пластиков. Межвузовский сборник. Свердловск, изд.УПИ им.С.М.Кирова, 1986, с. 120.

Проведен качественный анализ причины выявленного снижения прочности машиностроительных изделий из МДП при увеличении их габаритных размеров. Предложены конструктивные решения для ориентации частиц МДП в процессе прессования.

Рис. 5.

УДК 674.817

Использование отходов окорки древесины в производстве древесных прессовочных масс. Третьяк П.П., Шипицын А.Ю. Технология древесных плит и пластиков. Межвузовский сборник. Свердловск, изд.УПИ им.С.М.Кирова, 1986, с. 127.

Исследовано влияние содержания совмещенного связующего, режимов переработки прессовочных масс на основе отходов древесной окорки на физико-механические свойства. Разработана рецептура МДП, содержащая 15,0 мас.% совмещенного связующего, свойства которого близки к промышленной марке связующего МДПО-В. Показана экономическая целесообразность производства МДП на основе коры.

Табл. 5. Библиогр. 1 назв.

УДК 628.511

Методы определения формальдегида, выделяющегося из древесностружечных плит. Балакин В.М., Коршунова Н.И., Глухих В.В. Технология древесных плит и пластика в. Межвузовский сборник. Свердловск, изд. УПИ им.С.М.Кирова, 1986, с.133.

Кратко охарактеризованы некоторые наиболее употребительные методы определения формальдегида, выделяющегося из древесностружечных плит. Исследовано влияние влажности древесностружечных плит и применяемого метода химического анализа на получаемые результаты. Для технологического контроля на предприятиях рекомендуются перфораторный метод и метод **WKI**.

Табл. 4. Библиогр. 3 назв.

Электронный архив УГЛТУ

Электронный архив УГЛТУ