

Электронный архив УГЛТУ

МИНИСТЕРСТВО ОБЩЕГО И ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Уральская государственная лесотехническая академия

**ТЕХНОЛОГИЯ
ДРЕВЕСНЫХ ПЛИТ
И ПЛАСТИКОВ**

Межвузовский сборник научных трудов

**Екатеринбург
1999**

УДК 674.8

Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. научн. тр./Урал. гос. лесотехн. акад. Екатеринбург, 1999. 125 с. ISBN 5-230-25649-4.

В межвузовском сборнике помещены статьи преподавателей и сотрудников вузов, основанные на результатах исследований 1998-99 гг. по различным проблемам производства древесных плит и пластиков и смежных областей. Наиболее подробно и глубоко освещены теоретические и практические аспекты получения низко-токсичных карбамидоформальдегидных связующих для древесностружечных плит и снижения их расхода. Рассматриваются вопросы оптимизации производства древесных плит и прогнозирования их долговечности, описаны новые виды модифицированной древесины и отделочных материалов.

Утвержден редакционно-издательским советом Уральской государственной лесотехнической академии.

Редакционная коллегия:

доц. В.М. Балакин (УГЛТА, отв. редактор), Н.И. Коршунова (УГЛТА, отв. секретарь), доц. В.Г. Дедюхин (УГЛТА).

Рецензенты:

кафедра высокомолекулярных соединений Уральского государственного университета;

д-р хим. наук Липунова Г. (УГТУ-УПИ).

ВВЕДЕНИЕ

В межвузовском сборнике научных трудов «Технология древесных плит и пластиков» помещены статьи преподавателей и научных сотрудников вузов, представленные в редакцию в 1998-1999 гг.

Приводятся результаты исследований по вопросам снижения расхода связующих в производстве древесностружечных плит, математической оптимизации их прочности. Приводятся сведения о получении и свойствах новых перспективных материалов: древесных пластиков без добавления связующего, модифицированной синтетическими смолами древесине, новых отделочных материалах для облицованных древесностружечных плит.

Значительное число работ посвящено проблеме снижения токсичности древесностружечных плит на основе карбамидоформальдегидных связующих. Представлены теоретические исследования обоснования условий получения низкотоксичных карбамидоформальдегидных связующих с заданными свойствами, исследования по разнообразной модификации связующих, применению акцепторов формальдегида. Эти исследования имеют как теоретическое, так и практическое значение для определения путей получения экологически безопасных древесностружечных плит.

Материалы сборника разнообразны по тематике и представляют практический интерес для научных и инженерно-технических работников деревообрабатывающей и смежных отраслей промышленности.

**В.М. Балакин, Ю.В. Заварницина, Ю.И. Литвинец,
Е.О. Арефьев, Н.А. Портнова, С.А.Шевчук
(Уральская государственная лесотехническая
академия)**

КАРВАМИДОГЛИОКСАЛЬФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ ДЛЯ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

Показана возможность частичной замены формальдегида на глиоксаль при синтезе карбамидоформальдегидных олигомеров с разным молярным соотношением формальдегида и глиоксаля к карбамиду. При этом получают смолы с пониженной токсичностью. Древесностружечные плиты на основе полученных смол относятся к классу токсичности E2.

Традиционным связующим для древесностружечных плит (ДСтП), выпускаемых в России, являются карбамидоформальдегидные олигомеры различных марок. Однако высокая токсичность карбамидоформальдегидных смол (КФС) ограничивает применение многих материалов на их основе, снижает их конкурентоспособность на мировом и отечественном рынках. Проблема снижения токсичности становится особенно актуальной в последние годы в связи с сертификацией безопасности и качества продукции, усилением конкуренции среди производителей смол и материалов на их основе, а именно ДСтП.

Так как главной причиной токсичности является выделение свободного формальдегида, представляет интерес использование КФС с уменьшенным содержанием формальдегида. Однако такие смолы имеют ограниченный срок хранения, низкую реакционную способность, вследствие чего необходимо увеличивать количество отвердителя и продолжительность прессования [1, 2].

Эффективным способом снижения выделения свободного формальдегида является использование в синтезе карбамидных олигомеров наряду с формальдегидом других менее токсичных альдегидов. Значительный интерес как модификатор КФС представляет

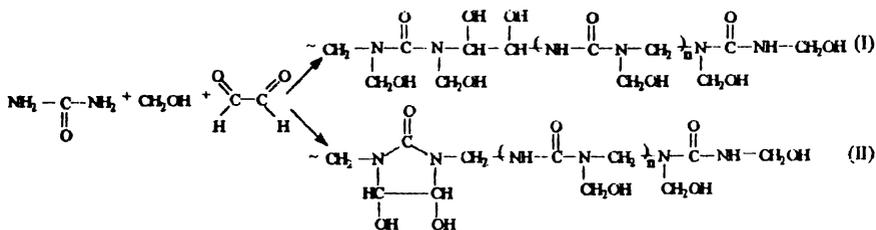
Электронный архив УГЛТУ

глиоксаль - один из наиболее близких по свойствам заменителей формальдегида.

Из литературы известно [3, 4], что продукты конденсации карбамида, формальдегида и глиоксаля обладают малым выделением формальдегида и хорошей стойкостью при хранении, в основном они используются в текстильной, кожевенной, фотографической и др. областях. Сведения об использовании глиоксаля при получении КФС для производства ДСтП в литературе отсутствуют.

Поэтому целью данной работы было проведение исследований по получению низкомолекулярных карбамидоглиоксальформальдегидных олигомеров пониженной токсичности и с улучшенными эксплуатационными свойствами для ДСтП.

Синтез проводился по трехстадийной методике, которая соответствует условиям производства смолы марки КФО, глиоксаль вводили на первой стадии синтеза. Структуру модифицированных смол можно представить в следующем виде:



Синтез смол осуществлялся при разном мольном соотношении формальдегида к карбамиду (1:1; 1:1,1; 1:1,2) и с мольным соотношением глиоксаля от 0,02 до 0,06 молей на 1 моль карбамида. В аналогичных условиях получены контрольные (без глиоксаля) смолы при тех же соотношениях карбамида и формальдегида.

Стандартные физико-химические показатели синтезированных смол анализировали по ГОСТ 14231-88. Кроме того, определяли содержание метилольных групп. Результаты анализов смол представлены в табл.1.

Частичная замена формальдегида на глиоксаль влияет на свойства смол с мольным соотношением к:ф=1:1 в сравнении с контрольной смолой. У всех смол, как и у контрольной, низкая массовая доля метилольных групп ($9 \pm 1\%$) и поэтому велико время желатини-

Электронный архив УГЛТУ

зации, кроме того, наблюдается уменьшение условной вязкости. Массовая доля свободного формальдегида составляет $0,03 \pm 0,01\%$.

Таблица 1

Физико-химические свойства карбамидоглиоксальформальдегидных смол

Мольное соотношение К : Г	Показатель				
	Массовая доля, %			Вязкость условная по ВЗ-4, с	Время желатинизации при 100°С, с
	сухого остатка	свободного формальдегида	метилольных групп		
К : Ф = 1 : 1					
0	56,9	0,04	8,9	91	114
1:0,02	66,9	0,05	9,2	48	180
1:0,04	67,0	0,02	9,0	28	84
1:0,06	74,0	0,03	10,1	72	110
К : Ф = 1 : 1,1					
0	68,0	0,05	9,5	59	82
1:0,02	58,2	0,05	12,3	29	78
1:0,04	66,0	0,08	11,1	22	58
1:0,06	71,5	0,09	12,5	25	52
К : Ф = 1 : 1,2					
0	66,0	0,21	15,3	30	54
1:0,02	69,7	0,07	14,9	39	58
1:0,04	74,0	0,06	15,1	48	53
1:0,06	64,5	0,04	14,4	29	81

В смолах с мольным соотношением к:ф=1:1,1 применение наряду с формальдегидом глиоксала вероятнее всего приводит к образованию олигомеров с этиленгликольными группировками (I), поэтому избыток формальдегида большей частью расходуется на образование метилольных групп, по сравнению с контролем (9,5%) их содержание увеличивается до 12,5% и увеличивается массовая доля свободного формальдегида соответственно от 0,05 до 0,09%. Наблюдается существенное снижение времени желатинизации и вязкости смол почти в 2 раза. У смол, где соотношение к:ф составляет 1:1,2, наблюдается увеличение массовой доли метилольных групп до 15%. Однако у модифицированных смол массовая доля свободного формальдегида, как и в предыдущих опытах, составляет $0,06 \pm 0,03\%$, а в контрольном образце растет и достигает 0,21%.

В связи с тем, что стандартные физико-химические показатели КФС не имеют взаимосвязи с физико-механическими свойствами ДСтII, в лабораторных условиях были изготовлены однослойные

Электронный архив УГЛТУ

ДСтП, где в качестве связующего использовались модифицированные смолы. Физико-механические показатели определяли по ГОСТ 10634-88, выделение формальдегида из плит - по методу WKI. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Физико-механические показатели ДСтП на основе смол, модифицированных глиоксалем (при плотности 700 кг/м³)

Мольное соотношение К : Г	Показатель			
	Предел прочности при изгибе, МПа	Водопоглощение за 24 ч, %	Разбухание по толщине за 24ч, %	Выделение формальдегида по WKI, мг/100г абс. сух. плиты
К : Ф = 1 : 1				
0	10	52	25	4
1:0,02	9	99	52	6
1:0,04	17	89	45	6
1:0,06	16	116	52	8
К : Ф = 1 : 1,1				
0	13	56	59	5
1:0,02	13	66	42	17
1:0,04	14	62	68	15
1:0,06	12	68	32	19
К : Ф = 1 : 1,2				
0	14	60	40	25
1:0,02	17	50	15	19
1:0,04	17	43	12	17
1:0,06	16	56	14	17

Плиты были исследованы на выделение формальдегида на вторые сутки после изготовления. Выделение формальдегида минимально (6 ± 2 мг/100 г абс. сух. плиты) у плит, где в качестве связующих использовались смолы с соотношением к:ф=1:1, однако разбухание по толщине в среднем выше в 3,5 раза, чем у образцов, выполненных на основе смол с мольным соотношением к:ф=1:1,2, а такой показатель, как водопоглощение, достигает 116% из-за повышенной гидрофильности этиленгликольных группировок смолы с мольным соотношением к:ф:г=1:1:0,06, у остальных образцов ДСтП он составляет в среднем 57%. Выделение формальдегида из плит на основе модифицированных связующих с мольным соотношением к:ф=1:1,1 увеличивается до 17 ± 2 мг/100 г абс. сух. плиты в сравне-

нии с контрольной плитой (без модификатора). Вследствие того, что в структуре КФС большое количество метилольных групп по сравнению с первичными и вторичными амидными, более вероятно взаимодействие между метилольными группами смолы и модификатора, что приводит к образованию метилэфирных связей $-NH-CH_2-O-CH_2-NH-$ в отвержденной смоле. Эти группы малоустойчивы, легко гидролизуются, в результате этого выделение формальдегида из плит увеличивается. В плитах со связующим к:ф=1:1,2 увеличивается предел прочности при изгибе до 17 МПа, в 3 раза уменьшается разбухание по толщине в сравнении с контрольной плитой и предыдущими опытами. Положительный результат наблюдается по снижению выделения формальдегида с 25 мг/100 г абс. сух. плиты (контрольный образец) до 17 мг/100 г абс. сух. плиты (плиты на основе модифицированных связующих с мольным соотношением к:г=1:0,04; 0,06 соответствуют классу токсичности E2).

Литература

1. Доронин Ю.Г., Кондратьев В.П. Синтетические смолы для производства фанеры и плит // Плиты и фанера. М.: ВНИПИЭИлеспром, 1985.

2. Трифонов А. И., Виноградова Г.И., Мельников В. Н. Аппретирующие растворы для целлюлозных тканей на основе продуктов взаимодействия глиоксаля с мочевиной // Тезисы докладов 1-й Всесоюзн. конф. «Жидкофазные материалы». Иваново, 1990. С. 244.

3. Пат. 34724 СФРЮ, МКИ D06 M 1/00, D06 MB 100. Postupak la do fivanje apreturnoy stedstva ra naknarnu obradu tekstilija/ Steler Jvaka. - Оpubл. 12.10.79.

4. Mattioda G., Metivier B., Guette J. With glyoxal// P. "Chemtech", 1983. 13, N8. P. 478-481.

Н.И. Коршунова, А.Л. Канцур, В.М. Балакин
(Уральская государственная лесотехническая академия)

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛИГНОСУЛЬФОНАТАМИ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ И СОЗДАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Для частичной замены синтетического фенола при синтезе фенолоформальдегидных олигомеров в качестве модификатора использованы сухие технические лигносульфонаты как в натуральном виде, так и предварительно обработанные гидроксидом натрия с последующим гидроксиметилированием и персульфатом аммония. Полученный олигомер по свойствам пригоден в качестве связующего при производстве композиционных материалов.

К модификаторам, имеющим фенольную природу и потому представляющим интерес как фенольное сырье, следует отнести лигносульфонаты (ЛС) - вторичные продукты целлюлозно-бумажного производства.

Ароматическая природа ЛС указывает на возможность использования их для производства и модификации фенолоформальдегидных и карбаминоформальдегидных олигомеров.

ЛС находят применение в качестве ингредиента фенольных связующих, используемых в производстве древесностружечных плит (ДСП), древесноволокнистых плит (ДВП), фанеры, минераловатных плит. Предложены многочисленные варианты таких связующих, которые пригодны при переработке в качестве сырья как хвойных, так и лиственных пород древесины. Массовая доля ЛС в связующих может составлять до 15-20%, а в некоторых случаях до 20-30% [1]. Установлено, что клееная продукция на модифицированных лигносульфонатами фенолоформальдегидных связующих полностью удовлетворяет требованиям действующих ГОСТов.

ЛС в количестве 5-10% используют также для модификации карбаминоформальдегидных олигомеров (КФО) [2]. Разрабатываются технологии, позволяющие повысить реакционную способность

Электронный архив УГЛТУ

ЛС путем их активизации различными способами с целью увеличить количество вводимых в смолы ЛС до 20-30% [3, 4].

Представляет интерес исследование возможности использования лигносульфонатов для частичной замены синтетического фенола в процессе синтеза фенолоформальдегидного олигомера, применяемого в качестве связующего для химически стойкой замазки арзамит.

Химически стойкая полимерная замазка арзамит обладает высокой прочностью, водостойкостью, стойкостью к действию кислот, щелочей, растворителей и других агрессивных сред, имеет высокую адгезию к керамическим и углеродистым материалам. Замазка применяется для защиты аппаратуры и конструкций, для устройства полов промышленных помещений.

Целью работы является выяснение возможности частичной замены синтетического фенола на сухие лигносульфонаты при синтезе арзамит-раствора без ухудшения свойств арзамит-замазки.

Был синтезирован (в двух параллелях) контрольный образец фенолоформальдегидного олигомера (ФФО) из синтетического фенола и формалина в присутствии едкого натра по методике синтеза арзамит-раствора при мольном соотношении фенол : формальдегид : едкий натр = 1:1,6:0,04 и исследованы его свойства. По основным показателям, регламентированным ТУ 6-05-1133-82 на арзамит-раствор (массовая доля сухого остатка и вязкость), свойства образца соответствуют действующим требованиям (табл. 1, образец 1).

Для частичной замены дорогого и дефицитного синтетического фенола в качестве модификатора применяли сухие ЛС технические (свойства двух партий ЛС, использованных нами в работе, приведены в табл. 2), заменяя на них 10% фенола. Лигносульфонаты вводили одновременно с загрузкой основных видов сырья - фенола и формалина. Методика синтеза аналогична методике получения контрольных образцов.

Все синтезы фено-формальдегидных олигомеров были проведены также в двух параллелях. Объем выборки по каждому из свойств олигомеров составил 4, по арзамит-замазке от 6 до 8. Средние значения свойств представлены в табл.1 и 3.

Свойства фенолоформальдегидных олигомеров

Показатель	Условия модификации образца				Арзамит-раствор по ТУ
	1	2	3	4	
	-		ЛС + NaOH	ЛС + $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	
Массовая доля сухого остатка, %	66,5	64,6	67,0	62,0	<70
Коэффициент рефракции	1,514	1,517	1,516	1,507	-
Вязкость по ВЗ-4, с	29	26	46	28	22-300
Плотность, г/см ³	1,176	1,191	1,193	1,180	-
Массовая доля, %:					
свободного фенола	4,3	4,8	4,2	3,9	-
бромлируемых веществ	26,8	30,8	17,4	21	-
щелочи	1,2	1,1	1,7	2,5	-
Скорость отверждения, с	65	78	62	66	-
Содержание свободного фенола в надсмольной воде, мг/л	1,55	1,49	1,50	1,08	-

У модифицированных лигносульфонатами ФФО (табл.1, образец 2) несколько увеличиваются массовая доля свободных фенола и бромлируемых веществ и время отверждения на горячей плитке. Из этого можно заключить, что ЛС являются не совсем равноценной заменой синтетического фенола и в их присутствии в реакционной смеси не полностью происходят реакции поликонденсации. Это согласуется с литературными данными [5] о том, что введение ЛС без значительного ущерба для свойств связующего ограничено. Увеличение количества вводимого ЛС более 5-10% к массе смолы приводит к замедлению процессов поликонденсации и отверждения готовой смолы.

Для повышения реакционной способности ЛС к взаимодействию с формальдегидом в процессе производства КФО разработаны способы их модификации. Одним из перспективных, на наш взгляд, способов, не нарушающих технологию производства резольных ФФО, может быть предварительная обработка ЛС щелочью с последующим гидроксиметилированием.

Предварительную обработку ЛС проводили 10%-ным раствором едкого натра при pH=10-10,5 в присутствии небольшого количества формалина при температуре 80°C в течение 15 мин.

Таблица 2

Свойства сухих лигносульфонатов

Показатель	Партия 1	Партия 2
Массовая доля основных веществ, %	72	77
Массовая доля влаги, %	5,8	3,0
Концентрация ионов водорода, pH раствора	4,86	4,76
Предел прочности при растяжении высушенных образцов, МПа	0,6	0,7

В этих условиях происходит связывание лигносульфонатом формальдегида с образованием гидроксиметильных (метилольных) групп, способных участвовать в дальнейшем в реакциях поликонденсации. Как утверждают авторы работы [3], в аналогичных условиях ЛС могут связывать от 5 до 20% свободного формальдегида. При дальнейшей загрузке фенола и оставшихся по рецептуре формалина и едкого натра создается возможность прохождения реакции поликонденсации с участием реакционноспособных групп ЛС и образованием ФФО.

Предварительная обработка ЛС щелочью приводит к положительному изменению свойств образцов ФФО (табл. 1, образец 3). Снижаются массовые доли свободного фенола и бромлируемых веществ, что свидетельствует о более полном связывании реагирующих веществ, и время отверждения, приближаясь по значениям к контрольному образцу. Таким образом, можно утверждать, что замена 10% синтетического фенола на предварительно модифицированные ЛС не ухудшает свойства ФФО.

Другим способом повышения активности ЛС можно считать обработку сильным окислителем - персульфатом аммония. При этом в ЛС увеличивается количество гидроксильных (фенольных и алифатических), карбонильных и карбоксильных групп, способных взаимодействовать с формальдегидом [6].

Обработку ЛС 20%-м раствором персульфата аммония проводили при pH=6,2 и температуре 60°C в течение 30 мин. Далее загружали все необходимое сырье и проводили синтез ФФО. Свойства ФФО, модифицированных лигносульфонатом, предварительно об-

работанным раствором пересульфата аммония (табл. 1 образец 4), близки к свойствам контрольного образца, что свидетельствует об эффективности этого метода активизации ЛС.

В процессе синтеза ФФО имеется операция вакуум-сушки, на которой удаляется часть воды и летучих веществ. В надсмольной воде было определено содержание свободного фенола (табл. 1). Видно, что содержание свободного фенола в надсмольной воде при синтезе модифицированных лигносульфонатов ФФО не увеличивается по сравнению с контрольным образцом. Следовательно, использование для синтеза ФФО лигносульфонатов (предварительно модифицированных или немодифицированных) с экологической точки зрения допустимо.

Экспериментально разрабатываемое связующее предназначено для изготовления химически стойких замазок типа арзамит-5. В качестве наполнителя используется углеграфитовый порошок, отвердителя - бензолсульфокислота (БСК).

Образцы замазки изготавливали в форме цилиндров для определения прочности при сжатии ($\sigma_{сж}$), брусков - при статическом изгибе ($\sigma_{изг}$), лопаток - при растяжении (σ_p).

Согласно ТУ 6-05-1133-82 образцы замазки для отверждения должны выдерживаться в формах в течение двух суток при комнатной температуре, затем еще одни сутки вынутыми из форм. После этого они термообработываются при температуре 80-100°C в течение 6 ч и после охлаждения готовы для механических испытаний. В связи с тем, что химически стойкая замазка при ее использовании не всегда может быть термообработана (например, при устройстве полов), для приближения к реальным производственным условиям мы исключили термообработку. Проводили процесс отверждения при комнатной температуре с последующей выдержкой образцов в течение 7-10 суток при температуре (20±3)°C, затем проводили исследование механической прочности и химической стойкости.

Химическую стойкость образцов замазки определяли по изменению массы образцов после кипячения в течение 6 ч в концентрированной соляной кислоте (кислотостойкость) и 10%-ном растворе едкого натра (щелочестойкость).

Электронный архив УГЛТУ

Физико-механические свойства образцов отвержденной замазки и их химическая стойкость приведены в табл. 3.

Результаты физико-механических свойств образцов не во всех случаях соответствуют действующим требованиям. Прочность при сжатии $\sigma_{сж}$ образцов на модифицированном лигносульфонатом связующем ниже, чем требуется для арзамит-раствора, но близка к значениям для контрольного образца. Прочность при растяжении

Таблица 3

Свойства замазок

Показатель	Условия модификации образца				Арзамит-раствор по ТУ
	1	2	3	4	
	-	ЛС	ЛС +NaOH	ЛС+(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	
Разрушающее напряжение, МПа:					
при сжатии	24,6	23,7	24,9	20,1	30,0
при растяжении	7,8	7,4	6,2	4,9	7,0
при изгибе	27	35	29,3	40,1	-
Кислотостойкость, %	99,5	99,6	99,7	99,2	100±2
Щелочестойкость, %	103	104	106	106	100±2

соответствует требованиям у контрольного образца и образца 2, полученного на связующем без дополнительной обработки ЛС. Предварительная обработка ЛС приводит к некоторому снижению показателя σ_p . Прочность при статическом изгибе у тех же образцов, наоборот, имеет более высокие значения.

По кислотостойкости все образцы удовлетворяют требованиям ТУ на арзамит-замазки, а по щелочестойкости несколько уступают, в том числе и контрольный образец. По-видимому, этот показатель может быть повышен термообработкой образцов.

Согласно [7] применяются различные критерии оценки химической стойкости полимерных материалов. По четырехбалльной системе оценки все образцы можно отнести по щелочестойкости ко 2 классу (стойкие), изменение массы которых после химической обработки не должно превышать $\pm 10\%$; по кислотостойкости к 1 классу (вполне стойкие), изменение массы которых не должно превышать $\pm 2\%$.

Таким образом, на основе проведенных экспериментов можно утверждать о возможности использования сухих ЛС в качестве фенольного сырья для частичной замены синтетического фенола при

синтезе ФФО, применяемых в качестве арзамит-раствора. По совокупности свойств ФФО и замазок на их основе можно предложить заменять 10% синтетического фенола на сухие ЛС как без предварительной подготовки, так и предварительно модифицированные обработкой щелочью. Использование сухих, а не жидких лигносульфонатов (сухой остаток жидких ЛС не более 47%) позволит снизить транспортные расходы и не повышать энергозатраты на стадии вакуум-сушки. Свойства композиционных материалов на модифицированных лигносульфонатом ФФО остаются практически на уровне свойств контрольных образцов.

Литература

1. Доронин Ю.Г., Мирошниченко С.Н., Свиткина М.М. Синтетические смолы в деревообработке. М.: Лесн. пром-сть, 1987.
2. Эльберт А.А. Химическая технология древесностружечных плит. М.: Лесн. пром-сть, 1984.
3. Предеина Н.И., Коврижных Л.П., Рютин Е.Г. Модификация лигносульфонатов для использования при синтезе лигнокарбамидного связующего // Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. Екатеринбург, 1994. С. 11-15.
4. Эльберт А.А., Коврижных Л.П., Предеина Н.И. Лигнокарбамидоформальдегидное связующее для получения древесностружечных плит // Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. Екатеринбург, 1994. С. 15-19.
5. Эльберт А.А., Коврижных Л.П., Хотилович П.А. Использование лигносульфонатов в производстве ДСтП//Изв. вузов. Лесн. журн. 1990. Вып. 3.
6. Эльберт А.А., Коврижных Л.П., Штембах А.П., Пахуркова О.В. Изучение влияния условий окисления лигносульфонатов персульфатом аммония на свойства совмещенного связующего //Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. Свердловск, 1990. С. 4-11.
7. Воробьев Г.Я. Химическая стойкость полимерных материалов. М.: Химия, 1981.

Ю.И. Литвинец, В.М. Балакин, Ю.В. Заварницина,
Н.А. Устинова

(Уральская государственная лесотехническая
академия)

НИЗКОТОКСИЧНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ НА ОСНОВЕ КАРБАМИДА, ФОРМАЛЬДЕГИДА И ГЛИКОЛЬУРИЛА

Приведены результаты исследования влияния продуктов реакции глиоксали с карбамидом на свойства карбамидоформальдегидных связующих и древесностружечных плит на их основе. Показано, что применение в качестве модификатора гликольурилы в количестве 1,8-2,0% от массы карбамида первой порции позволяет получать древесностружечные плиты с выделением формальдегида не более 5 мг/100 г абс. сух. плиты.

Выпускаемые отечественной деревообрабатывающей промышленностью древесностружечные плиты относятся к материалам повышенной токсичности вследствие выделения из них свободного формальдегида. В последние годы ряд передовых деревообрабатывающих предприятий выпускает древесностружечные плиты класса эмиссии E1 (содержание формальдегида по перфоратору не более 10 мг/100 г абс. сух. плиты), на многих предприятиях производство таких плит нестабильно, что объясняется прежде всего применением токсичных связующих, а также несовершенством технологии, изношенностью оборудования и другими причинами.

Следует отметить, что выделение формальдегида даже из материалов класса эмиссии E1 составляет около 0,125 мг/м³ воздуха, что выше норм, установленных органами Минздрава - максимально-разовой концентрации до 0,035 мг/м³, среднесуточной 0,010 мг/м³.

В ряде западноевропейских стран установлена более жесткая классификация плитных материалов по токсичности, в частности, введены классы E0 (содержание формальдегида до 5 мг/100 г) и E-Супер (до 1 мг/100 г), которые можно отнести к экологически безопасным материалам.

Древесностружечные плиты с таким низким содержанием формальдегида отечественные предприятия не производят.

Высокая токсичность древесностружечных плит обусловлена выделением формальдегида - одного из основных компонентов карбамидоформальдегидного связующего. По этой причине проблема получения экологически безопасных древесностружечных плит может быть решена только применением низкотоксичных связующих в их производстве. Другие способы (физические, технологические, специальная обработка и др.) в определенной степени снижают выделение формальдегида из плит, однако кардинально проблему не решают.

Выпускаемые отечественной промышленностью основные марки карбамидоформальдегидных смол (КФ-МТ-15, КФ-0,15, КФ-МТ-БП, ПКП-11 и др.) являются в той или иной степени токсичными и не обеспечивают получение материалов класса Е0.

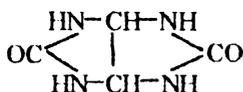
Возможность получения низкотоксичных связующих обеспечивает направленная модификация карбамидоформальдегидных смол. В настоящее время известны многочисленные работы по модификации КФС различными химическими соединениями: амино- и амидоэпоксидами, гликолями и полигликолями, изоцианатами, фенольными соединениями, лигносульфонатами и др. [1-3]. По данным авторов работ, в ряде случаев удалось улучшить такие свойства смол, как водостойкость, эластичность и долговечность клеевых соединений, частично снизить токсичность. Однако, как показывает состояние производства карбамидоформальдегидных смол в стране, до сих пор кардинально не решена прежде всего проблема снижения их токсичности. Разработанные способы и технологии либо основаны на использовании дефицитных продуктов, либо сложны технологически, либо приводят к существенному ухудшению физико-механических свойств материалов на основе этих смол и затруднениям в технологии их производства. Это в полной мере относится, например, к смолам с низким мольным соотношением карбамидоформальдегид (до 1,15 и ниже), на которые возлагались большие надежды.

Значительный интерес как модификаторы карбамидоформальдегидных смол представляют глиоксаль и различные продукты, полученные на его основе. Как показывает обзор литературы [4], на основе глиоксали может быть получен широкий ассортимент химических веществ различных классов. Наиболее целесообразно использовать для модификации карбамидоформальдегидных смол со-

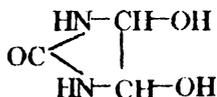
Электронный архив УГЛТУ

единения, содержащие активные группы и способные вступать в реакции с карбамидом, формальдегидом или олигомерными продуктами их конденсации. Анализ литературных источников позволяет сделать заключение, что наиболее благоприятную структуру с этой точки зрения имеют продукты реакции глиоксаля с карбамидом – 4,5-дигидрокси-имидазолидон-2 и гликольурил.

Их структурные формулы:

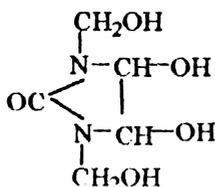


Гликольурил

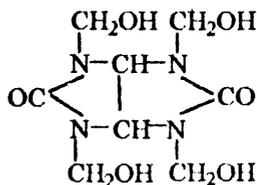


4,5-дигидрокси-имидазолидон-2

Строение молекул этих соединений близко к карбамиду – это циклические амиды. 4,5-дигидрокси-имидазолидон-2 имеет, как и карбамид, две иминогруппы с реакционноспособными атомами водорода; гликольурил четырехосновен, что чрезвычайно благоприятно при получении смол. Благодаря этому соединения легко вступают в реакции с формальдегидом, образуя соответствующие метилольные производные:



1,3-диметил-4,5-дигидрокси-имидазолидон-2



тетраметил-гликольурил

Метилольные производные могут реагировать как с карбамидом, так и с метилкарбамидами, а также с олигомерными продуктами. Важным является тот факт, что по литературным данным [4], связь N-C в метилольных группах соединений более прочная, чем в метилкарбамиде. Это позволяет повысить термогидролитическую

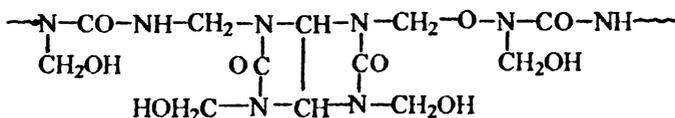
стойкость отвержденного полимера, что в свою очередь должно снизить выделение формальдегида из древесностружечных плит.

Все вышеперечисленные соединения были синтезированы нами по известным лабораторным методикам [5, 6] и использовались в синтезе связующих: гликольурил и 4,5-дигидрокси-имидазолидон-2 в виде 98-100%-х веществ, метилольные производные в виде водных растворов с содержанием основного вещества 58-70%.

Реакцию конденсации карбамида, формальдегида и модификатора проводили по стандартной методике синтеза карбамидоформальдегидных смол в три стадии: образование метилолкарбамидов при $\text{pH} > 7$; поликонденсация в кислой среде при $\text{pH} = 4-4,5$; доконденсация с дополнительной порцией карбамида. Так как 1,3-диметил-4,5-дигидрокси-имидазолидон-2 и тетраметилолгликольурил уже содержат метилольные группы, их вводили в начале второй стадии синтеза после получения метилолкарбамидов в количестве 0,05; 0,1; 0,25 моль/моль карбамида первой порции. В аналогичных условиях получали контрольную немодифицированную карбамидоформальдегидную смолу. Конечное мольное соотношение карбамид : формальдегид в контрольной смоле 1:1,26; соотношение (карбамид + модификатор):формальдегид составляло соответственно расходу модификатора 1:1,23; 1:1,19; 1:1,10.

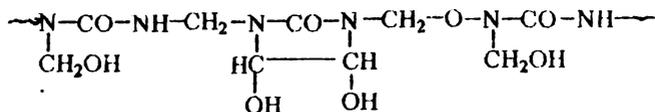
При этих условиях синтеза основные структурные звенья модифицированных смол можно представить следующим образом:

смола, модифицированная тетраметилолгликольурилом



Электронный архив УГЛТУ

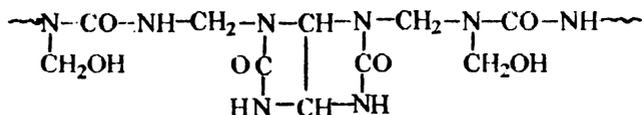
смола, модифицированная 1,3-диметил-4,5-дигидрокси-имидазолидоном-2



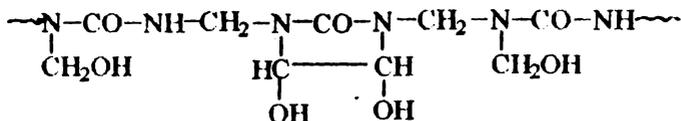
Гликольурил и 4,5-дигидрокси-имидазолидон-2 добавляли после полного растворения карбамида в формальдегиде при температуре 30-40°C в количестве 0,07; 0,14; 0,33 моль/моль карбамида первой порции, при этом конечное мольное соотношение (карбамид+модификатор):формальдегид было постоянным и равным 1:1,23 (как и в контрольной смоле).

Структуру смолы, модифицированной в этих условиях, можно представить следующим образом:

смола, модифицированная гликольурилом



смола, модифицированная 4,5-дигидрокси-имидазолидоном-2



Результаты определения стандартных физико-химических показателей модифицированных смол (средние арифметические трех образцов) приведены в табл. 1, 2.

Каких-либо существенных изменений в свойствах модифицированных карбамидоформальдегидных смол не отмечено, за исключением более низкого содержания свободного формальдегида.

На основе полученных связующих были изготовлены в лабораторных условиях однослойные древесностружечные плиты.

Таблица 1

Свойства карбамидоформальдегидных смол, модифицированных 1,3-диметилолдиципрокси-имидазолидиноном-2 и тетраметиолглицольуретом, и древесностружечных плит на их основе

Показатели	Значение показателей для смол с добавкой, моль/моль карбамиды				
	Без модификатора	0,05	0,10	0,25	тетраметиолглицольурит
Карбамидоформальдегидных смол					
Массовая доля сухого остатка, %	49,3	52,9	51,8	51,5	49,5
Время желатинизации при 100°С, с	50	57	53	142	43
Условная вязкость по ВЗ-4, с	88	21	49	16	16
Массовая доля свободного формальдегида, %	0,42	0,11	0,23	0,10	0,20
Массовая доля метильных групп, %	6,8	10,9	8,1	10,2	13,9
Смешиваемость с водой, соотношение по объему	1:1	1:3	1:1	1:3	1:3
Древесностружечные плиты					
Прочность при изгибе, МПа	14,3	12,0	9,7	14,2	7,3
Разбухание за 2 ч, %	8,9	9,2	18,8	6,1	9,0
Выделение формальдегида по МК1, мг/100 г	17,8	16,2	18,5	15,9	26,8
					11,5
					7,8
					24,5
					16,9
					7,7
					18,9

Примечание: Значение показателей древесностружечных плит приведены к плотности 700 кг/м³.

В качестве сырья использовалась стружка промышленного производства смешанных пород древесины, норма расхода связующего составляла 12% по сухим веществам, норма расхода отвердителя (хлорид аммония) 1%, давление прессования 2,5 МПа, температура плит пресса 160°C, удельное время прессования 0,5 мин/мм. Физико-механические показатели древесностружечных плит (средние по шести плитам) приведены в табл. 1, 2.

Анализ данных табл. 1, 2 показывает, что добавка тетраметиолгликольурила и 1,3-диметил-4,5-дигидрокси-имидазолидона-2 при синтезе связующих не оказывает положительного влияния на свойства древесностружечных плит на их основе. Выделение формальдегида из древесностружечных плит на основе модифицированных смол находится на уровне плит на основе немодифицированной смолы или даже выше, все плиты относятся к классу эмиссии E2. Возможной причиной этого является увеличение количества третичного азота, мегилольных и метиленаэфирных групп в смоле, что согласно современным представлениям, приводит к увеличению выделения формальдегида из плит [7].

Модификаторы, не содержащие метилольные группы - 4,5-дигидроксиэтилен-имидазолидон-2 и гликольурил, оказывают различное влияние на свойства древесностружечных плит (табл. 2).

У плит на основе смол, модифицированных 4,5-дигидроксиэтилен-имидазолидоном-2, выделение формальдегида практически такое же, как и у плит на основе контрольной смолы (без модификатора). Прочность при изгибе также на уровне контрольных плит, разбухание растёт с увеличением количества модификатора в смоле, что объясняется увеличением числа гидрофильных гидроксильных групп.

В то же время выделение формальдегида из плит резко снижается при добавке в смолу гликольурила: при его расходе 0,07-0,14 моль/моль карбамида I выделение формальдегида составляет 4,2-7,1 мг/100 г. В этом же интервале разбухание плит ниже значений для контрольных плит, а прочность при изгибе не ниже контрольных образцов.

Полученным результатам можно дать следующее объяснение.

Как известно из литературных источников [7], на выделение формальдегида, кроме прочих факторов, существенное влияние оказывает отношение суммы содержания первичных и вторичных ами-

ногрупп в смоле к содержанию метилольных групп. Чем оно больше (в допустимых пределах), тем меньше выделение формальдегида из плит. При добавлении при синтезе смолы 4,5-дигидроксиэтилен-имидазолидона-2 количество аминогрупп мало меняется по сравнению с контрольной смолой, так как часть карбамида заменяется на аналогичный по количеству реакционных групп продукт, только циклической структуры. Поэтому, по-видимому, практически и не изменяется выделение формальдегида.

При использовании же гликольурила, имеющего четыре активных аминогруппы, очевидно, существенно увеличивается отношение суммы первичных и вторичных аминогрупп к метилольным группам. К тому же как минимум две аминогруппы гликольурила остаются свободными и при отверждении смолы увеличивают вероятность образования более стабильных метиленовых ($N-CH_2-N$) связей. Нельзя исключить также возможность связывания выделяющегося из смолы формальдегида свободными аминогруппами гликольурила.

Таким образом, изучение влияния модифицированных производными глиоксаля карбамидоформальдегидных смол на свойства древесностружечных плит показывает перспективность только одного модификатора – гликольурила. Проведенное исследование выполнялось с целью выявления общих закономерностей влияния модификаторов данного класса, в связи с чем интервал изменения количества модификатора был взят достаточно широкий, что не позволяет определить с достаточной точностью оптимальное количество гликольурила. В связи с этим было проведено дополнительное исследование влияния на свойства древесностружечных плит гликольурила в узком интервале его расхода.

Методики синтеза модифицированных смол и изготовления древесностружечных плит на их основе аналогичны вышеописанному. Количество добавляемого гликольурила составляло 0,9-16% от массы первой порции карбамида. Соответствующие начальные и конечные мольные соотношения реагентов приведены в табл. 3. Анализ свойств полученных модифицированных олигомеров, приведенных в табл. 3, показывает, что они имеют пониженное по сравнению с немодифицированной смолой содержание свободного формальдегида. Остальные показатели с учетом разброса данных практически не отличаются от показателей контрольной смолы.

Таблица 3

Физико-химические свойства карбамидоформальдегидных смол

Условия получения смол			Показатели и их значения				
Ковечное соотношение компонентов К:ГЛУ:Ф	Начальная загрузка карбамид-гликоль-урил, моль.моль	Количество гликоль-урилы от первой порции карбамид, %	№ смолы	Массовая доля, %		Время желатинизации при 100°С, с	Вязкость по ВЗ-4, с
				сузого остатка	свободного формальдегида		
1:0:1,23 (контроль)	1:0	0,0	1	68,5	0,56	68	-
1:0,0012:1,23	0,9975:0,0025	0,9	2	64,7	0,28	140	25
1:0,005:1,23	0,9925:0,0075	1,8	1	60,4	0,04	50	18
1:0,01:1,24	0,985:0,015	3,6	2	70,7	0,08	58	105
1:0,02:1,25	0,97:0,03	7,3	1	64,4	0,3	54	42
1:0,04:1,28	0,94:0,06	16,0	2	63,3	0,05	56	37
			1	65,3	0,2	51	28
			2	63,6	0,04	55	23
			1	62,5	0,24	52	34
			2	61,0	0,04	62	17
			1	57,6	0,37	58	20
			2	60,0	0,04	50	17

Электронный архив УГЛТУ

Одной из важных характеристик карбамидоформальдегидных олигомеров для производства древесностружечных плит является изменение размеров молекулярных частиц во времени, что характеризует стабильность смолы при хранении. Для оценки структурных изменений в синтезированных смолах была получена зависимость радиуса надмолекулярных частиц от продолжительности хранения смол, приведенная на рис. 1.

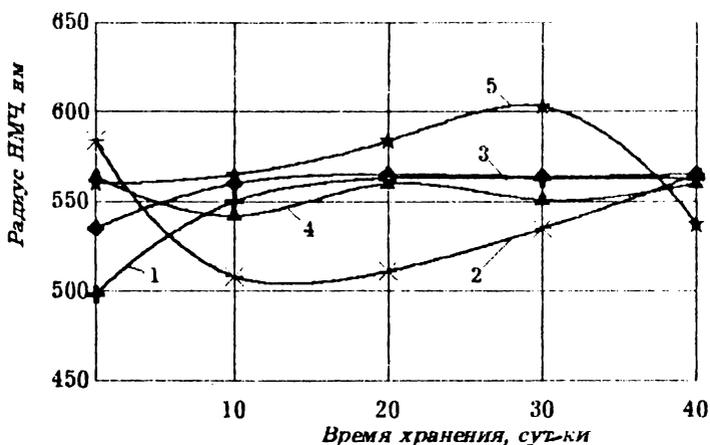


Рис. 1. Зависимость радиуса надмолекулярных частиц смол от продолжительности их хранения:

1 - 0,9% гликольурила; 2 - 1,8%; 3 - 3,6%; 4 - 7,3%; 5 - 16%

Данные рис. 1 показывают, что в течение длительного времени испытания радиус надмолекулярных частиц смол изменяется незначительно, это свидетельствует о высокой стабильности смол.

Изменение физико-механических показателей древесностружечных плит в зависимости от количества гликольурила в модифицированной смоле представлено на рис. 2.

Полученные данные свидетельствуют о том, что выделение формальдегида из плит в изученном интервале количества гликольурила в смоле не превышает 5 мг/100 г, при этом физико-механические показатели плит выше, чем у плит на основе немодифицированной смолы. Оптимальное количество гликольурила составляет 1,8-2% от массы карбамида первой порции загрузки.

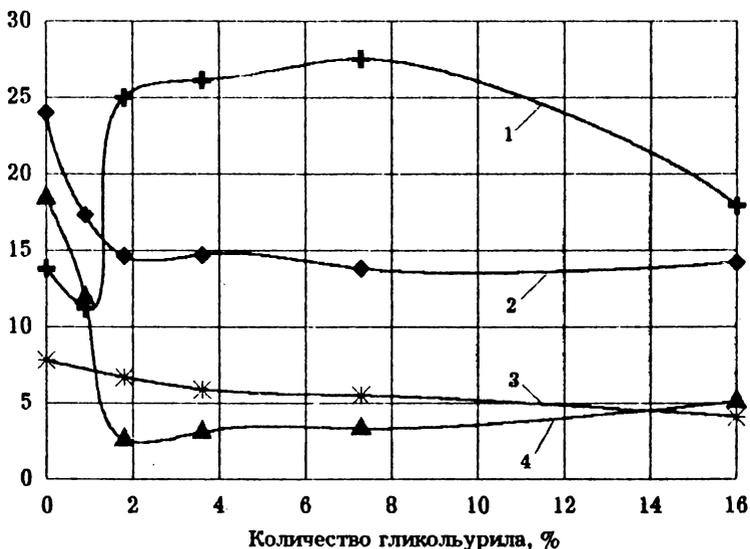


Рис.2. Зависимость физико-механических показателей древесностружечных плит от количества гликольурилы в смоле:

- 1 - прочность при изгибе, МПа; 2 - разбухание за 24 ч, %;
3 - разбухание за 2 ч, %; 4 - выделение формальдегида, мг/100 г

Таким образом, результаты проведенного исследования подтверждают высокую эффективность использования гликольурилы для получения низкотоксичных карбамидоформальдегидных связующих. При добавлении оптимального количества гликольурилы получается стабильная смола; древесностружечные плиты на ее основе имеют высокие физико-химические показатели, а выделение формальдегида из них не превышает 5 мг/100 г, что позволяет считать их экологически безопасным материалом.

Литература

1. Коврижных Л.П. Модификация синтетических смол для древесностружечных плит// Плиты и фанера. Обзорн. информ. М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1987. 36 с.
2. Левкина Л.Н., Минаева В.В. Новые карбамидоформальдегидные и дисперсионные клеи в производстве мебели// Плиты и фанера. Обзорн. информ. М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1989. 36 с.

3. Анохин А.Е. Опыт разработки и освоение производства малотоксичных древесностружечных плит// Мебель, плиты и фанера. Экспресс-информ. М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1992. №3. С. 41-45.

4. Глиоксаль. Свойства и применение/ Коньков И.В., Грицан В.Н., Куртукова В.Н., Петров А.А. М.: НИИТЭХИМ, 1990.

5. Frick J. G., Harper R. J. Reaction of dimethylurea and glyoxal/ Ind. and Eng. Chem. Pract. Rel. And Develop. 1982, 21. №4. P. 599-600

6. Аппрет для текстильных материалов. Пат. СФРЮ №34524, 1979 МКИ D 06 M B100.

7. Глухих В.В., Коршунова Н.И., Завьялова Е.Я. Изучение влияния функционального состава карбамидоформальдегидной смолы КФ-МТ-15 на свойства древесностружечных плит//Технология древесных плит и пластика: Межвуз. сборн. Екатеринбург, 1994.

УДК 674.815-41+678.652

В.Г. Буриндин, С.В. Томилова, В.В. Глухих,
И.М. Глушаченкова
(Уральская государственная лесотехническая
академия)

ВЛИЯНИЕ АММИАКА НА СВОЙСТВА КФС И ДСтП НА ИХ ОСНОВЕ

Изучено влияние аммиачного катализатора на образование карбамидоформальдегидного предконденсата, КФС и ДСтП на их основе. Показано, что применение предконденсата с мольным соотношением карбамид:формальдегид от 1,0 до 1,4 и содержанием аммиака не более 0,066 моль/моль формальдегида (6,0 мл 25%-го аммиака/100 г формалина) позволяет получить КФС с удовлетворительными технологическими свойствами и ДСтП класса эмиссии E1.

Карбамидоформальдегидные смолы (КФС) остаются основным видом связующих для производства ДСтП и по прогнозам ФАО ООН до 2010 г. их потребление будет постоянно расти [1]. Поэтому проблема улучшения качества и санитарно-токсикологических свойств КФС представляется актуальной.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния аммиака, используемого для синтеза карбамидоформальдегидного предконденсата (КФПК), на свойства КФС и токсичность ДСтП. Необходимость данного исследования возникла в связи с разработкой нового способа получения КФС [2,3], заключающегося в предварительном изготовлении КФПК с мольным избытком карбамида, где в качестве катализатора в синтезе КФПК используется 25%-ный водный раствор аммиака.

В литературе известно, что КФС, синтезированные в присутствии аммиака, по сравнению с обычными смолами при использовании их в качестве связующего для производства древесных плит выделяют значительно меньше формальдегида и обладают хорошей устойчивостью при хранении и улучшенной смесиваемостью с водой [4].

Изучение влияния аммиака на свойства КФС и ДСтП на их основе проводилось получением КФПК с различным содержанием аммиака и использованием их в синтезе КФС.

Первоначально была исследована устойчивость КФПК и его состава в зависимости от мольного соотношения К:Ф, количества аммиака и температуры его хранения.

На рис. 1 и 2 приведены зависимости, характеризующие устойчивость растворов КФПК с различным мольным соотношением К:Ф от 1:1 до 3:1 с применением смешанного катализатора (25%-го водного раствора аммиака и 3%-го раствора едкого натра) и едкого натра.

Зависимость устойчивости раствора КФПК от мольного соотношения К:Ф имеет экстремальный характер. Максимальное время хранения имеет КФПК с мольным соотношением К:Ф = 1,4-1,8 : 1 и составляет соответственно 22 - 18 сут. (см. рис. 1).

С увеличением температуры раствора КФПК время его хранения уменьшается ($\tau = 22$ сут. при 20°C, $\tau = 2,7$ сут. при 40°C). Раствор КФПК, полученный с применением смешанного катализатора, по сравнению с едким натром имеет большую продолжительность хранения (см. рис. 2).

Химический состав КФПК был определен методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на обращенной фазе (табл.1), который показывает, что использование едкого натра в качестве катализатора позволяет получать КФПК с более высоким содержанием

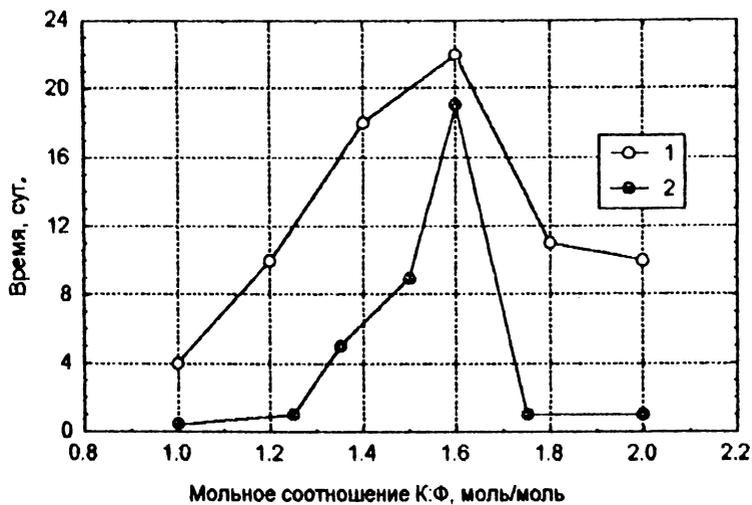


Рис. 1. Зависимость времени хранения КФПК от мольного соотношения К:Ф (температура $-21\pm 2^{\circ}\text{C}$): 1 - смешанный катализатор; 2 - катализатор NaOH

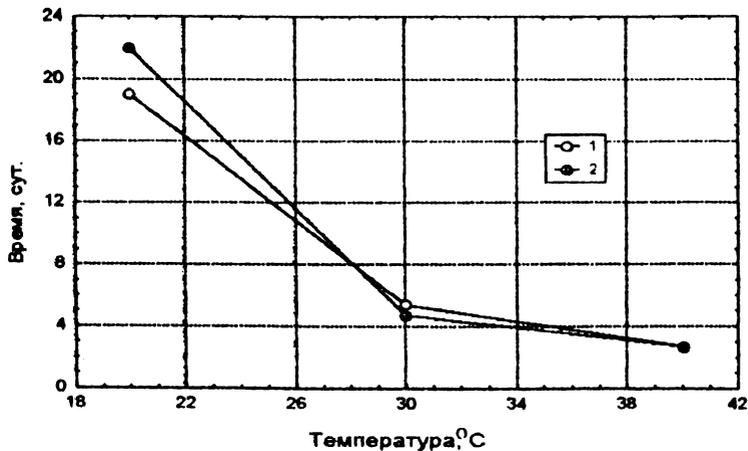


Рис. 2. Зависимость времени хранения КФПК (мольное соотношение К:Ф=1,6) от температуры: 1 - катализатор NaOH; 2 - смешанный катализатор

монометилкарбамида (ММК) и диметилкарбамида (ДМК), чем при применении смешанного катализатора.

Таблица 1

Химический состав КФПК в зависимости от мольного соотношения
К:Ф ($\rho\text{H} \approx 8,5$; смешанный катализатор)

Мольное соотношение К:Ф	Содержание, % мас.					
	К		ММК		ДМК	
	3 ч	72 ч	3 ч	72 ч	3 ч	72 ч
1	2	3	4	5	6	7
2,0	35	13	48	30	9	4
1,6	28	18	51	34	17	11
1,2	32	14	53	44	9	13
1,6*	26	17	50	48	21	17

* Катализатор едкий натр.

С использованием в качестве катализатора только 25%-го раствора аммиака зависимости устойчивости КФПК от мольного соотношения имеют следующий вид (рис.3).

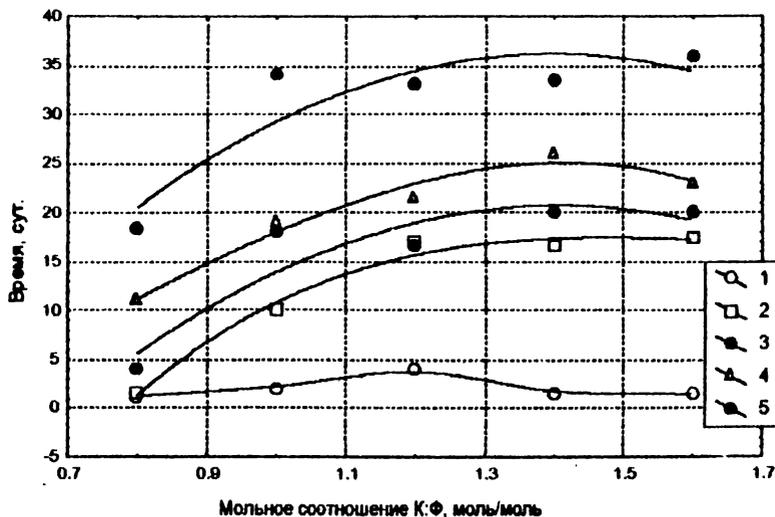


Рис. 3. Зависимость времени хранения КФПК от мольного соотношения К:Ф при различном расходе аммиака (мл 25 %-го аммиака/100 г формалина): 1 - 2,5 ; 2 - 5,0 ; 3 - 7,5 ; 4 - 10 ; 5 - 15,0

Электронный архив УГЛТУ

Срок хранения КФПК независимо от мольного соотношения возрастает с увеличением количества аммиака.

Таким образом, с технологической точки зрения (сохранность КФПК в виде раствора с низкой вязкостью и температурой заморозки) оптимальным является мольное соотношение К:Ф 1,0-1,4 и количество водного раствора аммиака $\geq 0,044$ моль/моль формальдегида (5,0 мл аммиака/100 г 37%-го формалина).

С целью установления влияния КФПК с различным содержанием аммиака на свойства КФС были приготовлены КФПК с мольным соотношением К:Ф 1,2 : 1 (КФПК-12) с содержанием аммиака 0,022; 0,044; 0,077; 0,110 и 0,165 моль/моль формальдегида (2, 4, 7, 10 и 15 мл/100 г 37%-го формалина) соответственно. Свойства полученных КФПК-12 представлены в табл.2.

Таблица 2

Физико-химические свойства КФПК-12 с разным количеством аммиака

Показатель	Количество аммиака, моль/моль				
	0,022	0,044	0,077	0,110	0,165
Массовая доля, % :					
- сухого остатка	54,8	58,0	53,5	54,4	54,7
- свободного формальдегида	0,34	1,11	0,88	0,40	1,31
- метилольных групп	9,2	8,4	13,7	11,2	9,9
Плотность, г/см ³	1,200	1,215	1,198	1,199	1,187
Вязкость по ВЗ-4, с	34	16	14	12	12

Наблюдается уменьшение вязкости растворов КФПК с увеличением количества вводимого аммиака (см. табл. 2).

На основе КФПК были синтезированы КФС с использованием нового метода получения [5,6]. Значения физико-химических свойств смол представлены в табл. 3.

Из полученных данных следует, что:

- КФС имеют тенденцию к росту предельной смешиваемости с водой;

- с повышением содержания аммиака в КФПК-12 у КФС увеличивается время желатинизации при 100°C от 84 до 140 с, причем при расходе аммиака выше 10 мл/100 г формалина при отверждении образуется паста;

- большинство КФС имеют повышенное содержание свободного формальдегида (до 0,24%) по сравнению с карбамидоформальдегидной смолой марки КФ-МТ-15.

Таблица 3

Физико-химические свойства КФС на основе КФПК-12

Показатели	КФС на основе				
	КФПК-I	КФПК-II	КФПК-III	КФПК-IV	КФПК-V
Массовая доля, %:					
- сухого остатка	65,3	65,0	68,3	61,1	60,0
- свободного					
формальдегида	0,24	0,20	0,10	0,17	0,23
- метилольных					
групп	9,5	10,5	10,3	7,0	8,2
Время желатинизации при 100°C, с	84	90	103	130	140
Вязкость по ВЗ-4, с	95	143	92	41	37
Предельная смешиваемость смолы с водой, об. ч.	1 : 1	1 : 1	1 : 3	1 : 7	1 : 10

Примечание. КФПК-I, -II, -III, -IV, -V - КФПК-12 с количеством NH₄OH соответственно 2, 4, 7, 10, 15 мл/100 г формалина.

Синтезированные карбамидоформальдегидные смолы были использованы в качестве связующих для получения древесностружечных плит. Результаты по токсичности и физико-механическим свойствам древесностружечных плит представлены в табл.4.

Таблица 4

Физико-механические свойства ДСтП, приведенные к $\rho=700 \text{ кг/м}^3$

Показатели	КФС на основе				
	КФПК-I	КФПК-II	КФПК-III	КФПК-IV	КФПК-V
Разбухание по толщине за 24 часа, %	17	19	18	22	24
Водопоглощение за 24 часа, %	68	76	72	85	85
Предел прочности при изгибе, МПа	20	20	15	15	19
Выделение формальдегида, мг/100 г плиты	14	9	15	14	7

Анализ результатов показывает, что плиты удовлетворяют требованиям ГОСТ 10632-89 для ДСтП марки П-А и П-В. Для плит характерно увеличение разбухания с увеличением содержания аммиака в КФПК. По классу эмиссии формальдегида плиты можно отнести к классу E1.

Также изучено влияние мольного соотношения карбамид : формальдегид в диапазоне 1,0-1,4 : 1 при содержании аммиака 5 мл/100 г

Электронный архив УГЛТУ

формалина на свойства КФПК, КФС и ДСтП (табл.5-7) и установлено, что мольное соотношение К:Ф на свойства КФПК не влияет.

Таблица 5

Физико-химические свойства КФПК с содержанием аммиака 5 мл/100 г формальдегида

Показатели	Марка карбамидоформальдегидного конденсата		
	КФПК-10	КФПК-12	КФПК-14
Массовая доля, %:			
-сухого остатка	53,5	56,4	63,3
-свободного формальдегида	0,58	0,72	0,62
-метилольных групп	11,8	12,1	11,5
Плотность, г/см ³	1,196	1,196	1,206
Вязкость по ВЗ-4, с	13	12	12

Таблица 6

Физико-химические свойства КФС на основе КФПК с содержанием аммиака 5 мл/100 г формальдегида

Показатели	КФС на основе		
	КФПК-10	КФПК-12	КФПК-14
Массовая доля, %:			
-сухого остатка	69,0	70,1	68,5
-свободного формальдегида	0,12	0,11	0,19
-метилольных групп	11,5	12,2	13,1
Время желатинизации при 100°C, с	96	92	80
Вязкость по ВЗ-4, с	138	99	117

Таблица 7

Физико-механические свойства ДСтП, приведенные к $\rho=700 \text{ кг/м}^3$

Показатели	КФС на основе		
	КФПК-10	КФПК-12	КФПК-14
Разбухание по толщине (за 24 часа), %	24	25	21
Водопоглощение (за 24 часа), %	75	74	69
Прочность при изгибе, МПа	14	14	17
Выделение формальдегида из ДСтП, мг/100 г плиты	17	21	30

Анализ свойств КФС и ДСтП (табл.6, 7) показывает, что с увеличением мольной доли карбамида в КФПК, используемых при синтезе КФС, происходит следующее:

- уменьшается время желатинизации смолы при 100°C от 96 до 80 с;
- возрастает выделение формальдегида из ДСтП с 17 до 30 мг/100 г плиты;
- водопоглощение и разбухание плит по толщине, прочность плит при статическом изгибе не изменяется.

Таким образом, показано влияние мольного соотношения карбамид:формальдегид в КФПК и содержания количества аммиака на свойства карбамидоформальдегидных смол и древесностружечных плит.

Для опытно-промышленной отработки технологии получения КФПК и смолы на его основе предлагается КФПК-1012 с содержанием аммиака 4-5 моль/100 г формалина (0,044-0,055 моль/моль формальдегида).

Таким образом, проведенные исследования показывают, что применение КФПК с мольным соотношением К:Ф от 1,0 до 1,4 и содержанием аммиака не более 0,066 моль/моль формальдегида (6,0 мл 25%-го аммиака/100 г формалина) позволяет получать КФС с удовлетворительными технологическими свойствами и ДСтП класса эмиссии формальдегида Е1.

Литература

1. Бекетов В.Д. Тенденции и прогнозы развития производства листовых древесных материалов// Плиты и фанера. Обзорн. информ. М.: ВНИПИЭИлеспром, 1990. 76 с.
2. Патент 2061707 РФ. МКИ⁶ С 08 G 12/12. Способ получения карбамидоформальдегидной смолы/ В.Г. Буриндин, В.В. Глухих, В.К. Ляхов, А.А. Михеев. Оpubл. Бюл. №16, 1996.
3. Патент 2081886 РФ. МКИ⁶ С 08 G 12/12. Способ получения карбамидоформальдегидной смолы/ В.Г. Буриндин, В.В. Глухих, А.А. Михеев, В.К. Ляхов. Оpubл. Бюл. №17, 1997.
4. А. с. 651011 СССР. МКИ С08 G 12/12. Способ получения клеев/ Г. Кунат, К. Лихтенфельд, Л. Миттаг и др. Оpubл. 05.03.79.
5. Патент 2070895 РФ. МКИ⁶ С 08 G 12/12. Способ получения карбамидоформальдегидного конденсата/ В.Г. Буриндин, В.В. Глухих, А.А. Михеев, В.К. Ляхов. Оpubл. Бюл. №36, 1996.
6. Патент 2086571 РФ. МКИ⁶ С 08 G 12/12. Способ получения карбамидоформальдегидного конденсата/ В.Г. Буриндин, В.В. Глухих, В.К. Ляхов, А.А. Михеев. Оpubл. Бюл. №22, 1997.

В.Г. Вуриндин, В.В. Глухих, С.В. Томилова
(Уральская государственная лесотехническая академия)

ИЗУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО СОСТАВА КФС ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ДСтП

Приведены результаты определения функционального состава синтезированных КФС: МГ, ММК, ТА, ОА, (ПА+ВА)/МГ. Установлена взаимосвязь свойств ДСтП и функционального состава КФС в виде уравнений линейной регрессии. Найдены математические статистические модели «свойства ДСтП – технологические факторы получения КФС». Полученные зависимости позволяют синтезировать КФС заданного функционального состава и изготавливать экологически безопасные ДСтП на их основе.

Согласно литературным данным, в странах Западной Европы постоянно повышаются требования к токсичности древесностружечных плит (ДСГП). Например, в настоящее время в Германии разрешается применение ДСтП с выделением формальдегида не более 8,5 мг/100 г плиты и через 3 месяца - не более 6,5 мг/100 г; в школьных и дошкольных учреждениях Чехии возможно применение ДСтП с уровнем выделения формальдегида не более 6,5 мг/100 г плиты. Поэтому проблема создания экологически безопасных ДСтП, имеющих высокие физико-механические свойства при использовании карбамидоформальдегидных смол (КФС) будет всегда оставаться актуальной. Одним из методов по снижению токсичности ДСтП является изменение функционального состава КФС, применяющихся для их изготовления, о чем свидетельствует ряд литературных данных [1, 2].

В данной работе приведены результаты по изучению взаимосвязи свойств ДСтП и функционального состава КФС, а также влияние технологических факторов получения КФС на ее функциональный состав и свойства ДСтП.

Для получения экспериментально-статистических математических зависимостей свойств КФС и ДСтП (выходных факторов) от значений технологических факторов синтеза КФС (входных факто-

ров) был проведен лабораторный эксперимент с использованием метода математического планирования по насыщенному плану Плакетта-Бермана [3]. В основу метода синтеза КФС положен новый метод [4, 5], отличительной особенностью которого является предварительное получение карбамидоформальдегидного предконденсата (КФПК).

Выбор входных факторов и областей их изменения основан на литературных данных и предварительном изучении процесса получения КФС. Области изменения входных факторов представлены в табл.1.

За выходные параметры были взяты:

свойства смол: массовая доля сухого остатка (y_1), массовая доля свободного формальдегида (y_2), массовая доля метилольных групп (метод титриметрии) (y_3), вязкость условная по ВЗ-4 (y_4), время желатинизации с 1% NH_4Cl (y_5), смешиваемость воды со смолой (y_6);

Таблица 1

Области изменения входных факторов

Параметры	x_i	Значение параметра	
		max (+1)	min (-1)
Количество этиленгликоля, моль/моль карбамида	x_1	0,004	0
К.Ф в КФПК, моль/моль	x_2	1,6	1,0
Количество аммиака при получении КФПК, моль/моль формальдегида	x_3	0,066	0
pH конденсационного раствора	x_4	8,5	7,0
Ф:К (в), моль/моль	x_5	2,05	1,92
Температура на стадии щелочной конденсации, °C	x_6	90	80
pH на стадии кислой конденсации	x_7	5,5	4,0
Водное число вода:смола, ед.	x_8	4	2
Температура на стадии доконденсации, °C	x_9	65	40
Ф:К (о) в готовой КФС, моль/моль	x_{10}	1,25	1,05

функциональный состав КФС: содержание метилольных групп МГ (y_7), монометилкарбамида ММК (y_8), третичного азота ТА (y_9), общего азота ОА (y_{10}), отношение суммы первичных и вторичных амидных групп к метилольным (ПА+ВА)/МГ (y_{11});

свойства ДСтП: выделение формальдегида по методу WKI (y_{12}), разбухание по толщине (y_{13}), предел прочности при изгибе (y_{14}), предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты (y_{15}), водопоглощение (y_{16}).

Матрица эксперимента с кодированными значениями факторов для 16 опытов по плану Плакетта-Бермана представлена в табл. 2. Для оценки ошибок определения показателей свойств объектов были использованы 5 "мнимых факторов" (с 11 по 15). Расчет квадратичной ошибки в измерении отклика производился по формуле:

$$S^2_{\text{воспр}} = N(b_{k+1}^2 + b_{k+2}^2 + \dots + b_{N-1}^2) / (N - k - 1),$$

где $b_{k+1}, b_{k+2}, b_{N-1}$ - эффекты мнимых факторов.

Таблица 2

Матрица планирования насыщенного плана Плакетта-Бермана

№ опыта	z_1	z_2	z_3	z_4	z_5	z_6	z_7	z_8	z_9	z_{10}	11	12	13	14	15
1 ПБ	1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
2 ПБ	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1
3 ПБ	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
4 ПБ	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1
5 ПБ	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
6 ПБ	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1
7 ПБ	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1
8 ПБ	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	1
9 ПБ	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1
10 ПБ	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1
11 ПБ	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1
12 ПБ	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	1
13 ПБ	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1
14 ПБ	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1
15 ПБ	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1
16 ПБ	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1

В соответствии с планом эксперимента (см. табл. 2) был проведен синтез КФС без повторения опытов и осуществлен анализ смол через 5-7 дней с момента изготовления образцов КФС. Средние арифметические результаты определения свойств смол приведены в табл. 3.

Свойства КФС оценивали по методикам ГОСТ 14231-88, содержание общего азота в КФС определяли по Кьельдалю или на автоматическом анализаторе С, Н, N, O. Методом ИК-спектроскопии были определены содержание метилольных групп (МГ), монометилолкарбамида (ММК) и массовая доля третичного азота. Исходя из содержания общего азота и доли третичного азота рассчитывали содержание в КФС третичных (ТА) и суммарное количество первичных и вторичных амидных групп (ПА+ВА). Средние арифметические результаты определения функционального состава КФС представлены в табл. 4, а физико-механические свойства ДСТП в табл. 5.

Электронный архив УГЛТУ

Для получения экспериментально-статистических математических зависимостей свойств КФС и ДСтП от технологических факторов синтеза смолы был проведен регрессионный анализ полученных результатов эксперимента [6] с вероятностной оценкой адекватности моделей экспериментальным данным.

Таблица 3

Средние арифметические значения физико-химических свойств КФС

№ опыта	Массовая доля, %			Условная вязкость по ВЗ-4, с (y ₄)	Время желатинизации, с (y ₅)	Предельная смешиваемость воды со смолой, объем.ч (y ₆)
	сухого остатка (y ₁)	свободного формальдегида (y ₂)	метилольных групп (y ₃)			
1 ПБ	67,6	0,07	9,9	65	54	4
2 ПБ	66,2	0,08	7,8	76	83	5
3 ПВ	57,3	0,08	7,8	42	58	1
4 ПВ	65,5	0,07	9,7	39	86	4
5 ПБ	60,7	0,12	8,7	53	67	3
6 ПБ	67,9	0,11	9,5	54	102	5
7 ПБ	57,9	0,12	8,4	50	68	3
8 ПВ	70,0	0,12	8,9	60	84	5
9 ПВ	60,6	0,08	8,9	62	75	3
10 ПВ	66,8	0,14	11,6	44	53	4
11 ПБ	60,6	0,13	7,8	46	105	2
12 ПВ	66,0	0,10	12,1	37	54	5
13 ПБ	66,5	0,07	8,1	60	90	5
14 ПБ	64,7	0,13	10,7	39	53	3
15 ПБ	65,4	0,11	7,4	118	90	3
16 ПБ	69,2	0,17	9,0	107	85	5

Таблица 4

Содержание функциональных групп и группировок в КФС,
моль/кг сухого остатка смолы

№ опыта	МГ (y ₇)	ММК (y ₈)	ТА (y ₉)	ОА (y ₁₀)	ПА+ВА	
					МГ	(y ₁₁)
1 ПБ	4,26	2,5	5,8	23,2	4,1	
2 ПБ	2,87	4,2	9,3	24,7	5,3	
3 ПВ	3,68	2,2	6,6	25,5	5,2	
4 ПБ	3,55	3,7	9,2	26,6	4,9	
5 ПБ	3,87	2,8	7,5	26,2	4,8	
6 ПБ	3,06	3,2	9,2	25,6	5,3	
7 ПВ	4,06	2,6	7,9	27,0	4,7	
8 ПВ	3,58	3,3	8,5	24,7	4,5	

Окончание табл. 4

№ опыта	МГ	ММК	ТА	ОА	ПА+ВА
	(y ₇)	(y ₈)	(y ₉)	(y ₁₀)	МГ (y ₁₁)
9 ПВ	3,55	2,5	8,2	25,9	5,0
10 ПВ	4,81	1,8	5,6	22,5	3,5
11 ПВ	3,44	3,5	8,2	26,7	5,4
12 ПВ	4,48	2,8	5,4	21,5	3,6
13 ПВ	2,65	3,6	9,9	26,1	6,1
14 ПВ	4,94	2,7	5,3	22,0	3,4
15 ПВ	2,48	3,1	8,4	26,1	7,1
16 ПВ	3,26	3,0	8,1	24,0	4,9

Таблица 5

Свойства ДСтП, приведенные к плотности 700 кг/м³

№ опыта	Выделение формальдегида по методу WKI, мг/100 г	Разбухание за 24 ч, %	Предел прочности при изгибе, МПа	Предел прочности при растяжении перпендикулярно плоскости плиты, МПа	Водопоглощение за 24 ч, %
	(y ₁₂)	(y ₁₃)	(y ₁₄)	(y ₁₅)	(y ₁₆)
1 ПВ	2,4	21	18	0,81	66
2 ПВ	2,9	31	16	0,38	80
3 ПВ	9,4	27	16	0,55	66
4 ПВ	0	27	17	0,47	75
5 ПВ	6,1	24	19	0,64	60
6 ПВ	0	29	16	0,45	76
7 ПВ	9,9	24	16	0,66	52
8 ПВ	1,4	31	19	0,36	75
9 ПВ	3,6	23	17	0,65	69
10 ПВ	7,7	19	18	0,89	63
11 ПВ	0,9	35	19	0,31	80
12 ПВ	8,5	20	19	0,82	62
13 ПВ	2,1	36	14	0,32	89
14 ПВ	9,6	22	18	0,76	64
15 ПВ	1,3	33	17	0,35	80
16 ПВ	2,6	30	17	0,38	77

Экспериментально-статистические модели объектов представлялись в виде полинома первой степени с линейными эффектами факторов:

$$\hat{y}_j = b_0^{(j)} + b_1^{(j)} * z_1 + b_2^{(j)} * z_2 + \dots + b_i^{(j)} * z_i + \dots + b_k^{(j)} * z_k + e,$$

Электронный архив УГЛТУ

где $b_0, b_1, b_2, \dots, b_p, \dots, b_k$ – коэффициенты уравнения для $k=10$ факторов; e – ошибки, допускаемые при описании данным полиномом истинной зависимости свойств объекта от величины входных факторов.

Полученные параметры математических зависимостей приведены в табл. 6-8.

Для определения оптимальных условий синтеза КФС, обеспечивающих получение ДСтП класса Е0 с заданными физико-механическими показателями, были решены две системы неравенств. Системы неравенств были составлены с использованием экспериментально-статистических моделей «свойства ДСтП - технологические факторы получения КФС» (см. табл. 7).

Система уравнений для расчета условий получения

ДСтП Е0 марки П-В

$$y_{12}(z_j) = -11,356 - 8,33 * z_1 + 2,67 * z_2 + 0,15 * z_3 + 0,88 * z_7 + 0,85 * z_8 - 0,1 * z_9 + 12,67 * z_{10} \leq 5;$$

$$y_{13}(z_j) = 121,3 + 24,83 * z_1 + 0,62 * z_3 - 16,35 * z_5 + 0,66 * z_8 - 57,17 * z_{10} < 33;$$

$$y_{14}(z_j) = 17,68 - 29,33 * z_1 - 5,48 * z_2 - 0,14 * z_6 - 1,15 * z_7 + 1,48 * z_8 + 0,12 * z_9 + 10,5 * z_{10} > 14;$$

$$y_{15}(z_j) = -1,505 + 0,14 * z_2 - 0,019 * z_3 - 0,038 * z_4 + 0,044 * z_7 - 0,0017 * z_9 + 1,813 * z_{10} > 0,3;$$

$$y_{16}(z_j) = 174,21 + 136,94 * z_1 + 21,99 * z_2 - 8,74 * z_7 - 8,27 * z_8 + 0,15 * z_9 - 64,2 * z_{10} < 95.$$

Система уравнений для расчета условий получения

ДСтП Е0 марки П-А

$$y_{12}(z_j) = -11,356 - 8,33 * z_1 + 2,67 * z_2 + 0,15 * z_3 + 0,88 * z_7 + 0,85 * z_8 - 0,1 * z_9 + 12,67 * z_{10} \leq 5;$$

$$y_{13}(z_j) = 121,3 + 24,83 * z_1 + 0,62 * z_3 - 16,35 * z_5 + 0,66 * z_8 - 57,17 * z_{10} < 22;$$

$$y_{14}(z_j) = 17,68 - 29,33 * z_1 - 5,48 * z_2 - 0,14 * z_6 - 1,15 * z_7 + 1,48 * z_8 + 0,12 * z_9 + 10,5 * z_{10} > 16;$$

$$y_{15}(z_j) = -1,505 + 0,14 * z_2 - 0,019 * z_3 - 0,038 * z_4 + 0,044 * z_7 - 0,0017 * z_9 + 1,813 * z_{10} > 0,3;$$

$$y_{16}(z_j) = 174,21 + 136,94 * z_1 + 21,99 * z_2 - 8,74 * z_7 - 8,27 * z_8 + 0,15 * z_9 - 64,2 * z_{10} < 80.$$

Результаты решения системы неравенств, представленных в виде граничных значений технологических факторов, для ДСтП класса эмиссии формальдегида Е0 марки П-В приведены в табл. 9. Выполненные расчеты с использованием второй системы неравенств, т.е. возможность изготовления ДСтП Е0 марки П-А, решения не имеют.

Таблица 6

Параметры экспериментально-статистической модели свойств карбоамиформальдегидной смолы

Параметры модели	Значения параметров модели для свойств продуктов реакции (Y_j)				Время желативязации при 100°С, с (У _ж)
	Вязкость по ВЗ-4, с (У ₄)	Массовая доля метильных групп, % (У ₃)	Массовая доля свободного формальдегида, % (У ₂)	Предельная способность смолы с водой (У ₁)	
b_0 / F_0	980,39/—	-16,422/—	0,492/—	18,76/—	83,127/—
b_1 / F_1	210,00/1,03	-8,083/2,63	-0,425/3,22	—	—
b_2 / F_2	34,44/0,75	—	-0,0916/3,75	2,647/3,12	-23,685/10,66
b_3 / F_3	—	-0,338/11,06	-0,0075/2,51	-0,245/1,82	-1,932/5,16
b_4 / F_4	-26,22/2,71	—	-0,0367/3,75	-1,647/5,13	-5,73/2,65
b_5 / F_5	-235,90/1,65	6,769/2,08	-0,115/0,28	-3,620/0,19	—
b_6 / F_6	-1,57/0,43	0,0435/0,51	0,0025/0,78	0,0529/0,24	1,57/8,76
b_7 / F_7	-12,44/0,61	—	0,0167/0,78	0,235/0,14	11,702/11,07
b_8 / F_8	-6,17/0,27	-0,27/0,78	0,0188/1,90	—	—
b_9 / F_9	—	—	—	—	0,262/51,74
b_{10} / F_{10}	-81,67/0,94	9,267/13,83	-0,05/0,28	-2,941/0,91	-112,556/26,75
β_j	0,636	0,883	0,751	0,700	0,964

Таблица 7
 Параметры экспериментально-статистической модели физико-механических свойств и токсичности ДСП1

Параметры модели	Значения параметров модели для свойств продуктов реакции (y_j)					Выделение формальдегида (метод МКД), мг/100 г (y_{12})
	Водопоглощение за 24 ч (y_{16})	Разбухание за 24 ч (y_{18})	Прочность при изгибе, МПа (y_{14})	Прочность при разрыве, МПа (y_{15})	Прочность при разрыве, МПа (y_{16})	
$b_0^{(0)} / F_0^{(0)}$	174,211/---	121,303/---	17,680/---	1,505/---	---	-11,356/---
$b_1^{(0)} / F_1^{(0)}$	136,936/27,57	24,833/9,12	-29,333/4,35	---	---	-8,33/0,98
$b_2^{(0)} / F_2^{(0)}$	21,987/27,01	---	-5,486/5,06	0,137/3,99	2,67/2,71	---
$b_3^{(0)} / F_3^{(0)}$	---	0,617/13,50	---	-0,019/6,01	0,15/1,00	---
$b_4^{(0)} / F_4^{(0)}$	---	---	---	-0,038/1,73	---	---
$b_5^{(0)} / F_5^{(0)}$	---	-16,346/5,94	---	---	---	---
$b_6^{(0)} / F_6^{(0)}$	---	---	-0,144/0,97	---	---	---
$b_7^{(0)} / F_7^{(0)}$	- 8,738/26,67	---	-1,155/1,14	0,0438/2,66	0,883/2,28	---
$b_8^{(0)} / F_8^{(0)}$	- 8,273/31,87	0,663/2,31	1,483/3,34	---	0,85/3,06	---
$b_9^{(0)} / F_9^{(0)}$	0,150/1,64	---	0,119/3,34	-0,0017/0,71	-0,100/6,61	---
$b_{10}^{(0)} / F_{10}^{(0)}$	-64,20/24,24	-57,167/193,37	10,50/2,23	1,813/77,02	12,67/9,06	---
β_j	0,965	0,976	0,667	0,947	0,953	---

Таблица 8

Параметры экспериментально-статистической модели функционального состава КФС

Параметры модели	Значения параметров модели для функционального состава КФС (y_j)						
	МГ (y_7)	ММК (y_8)	ТА (y_9)	ОА (y_{10})	(ПА+ВА)/МГ (y_{11})		
$b_0^{(j)} / F_0^{(j)}$	-4,019/—	0,877/—	-3,452/—	-12,205/—	9,337/—		
$b_1^{(j)} / F_1^{(j)}$	-2,483/1,00	—	-4,5/0,38	—	5,75/2,02		
$b_2^{(j)} / F_2^{(j)}$	—	1,06/6,79	-1,389/1,30	-4,273/13,21	-0,583/0,68		
$b_3^{(j)} / F_3^{(j)}$	-0,105/4,28	0,063/1,50	—	—	0,125/3,15		
$b_4^{(j)} / F_4^{(j)}$	—	—	—	1,035/2,37	0,333/1,40		
$b_5^{(j)} / F_5^{(j)}$	1,846/0,62	3,654/3,67	6,667/1,40	14,658/3,81	—		
$b_6^{(j)} / F_6^{(j)}$	-0,019/0,41	—	0,08/0,997	0,09/0,86	—		
$b_7^{(j)} / F_7^{(j)}$	—	—	0,755/2,40	1,137/3,06	—		
$b_8^{(j)} / F_8^{(j)}$	-0,257/2,86	—	—	0,476/0,89	-0,212/71,35		
$b_9^{(j)} / F_9^{(j)}$	—	-0,011/1,12	—	—	—		
$b_{10}^{(j)} / F_{10}^{(j)}$	4,641/13,96	-5,318/18,97	-9,063/12,33	-7,819/4,92	-5,50/10,16		
β_j	0,894	0,853	0,851	0,865	0,882		

Электронный архив УГЛТУ

Решение систем неравенств с использованием экспериментально-статистических моделей «функциональный состав КФС - технологические факторы получения КФС» (см. табл. 6) приводит к получению аналогичных результатов.

Таблица 9

Граничные значения технологических факторов
получения КФС для изготовления ДСтП класса Е0

ДСтП	Значения технологических факторов, кодированные значения									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Е0, П-Б	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

С использованием граничных значений технологических факторов (табл. 9) и статистических математических моделей «свойства ДСтП - технологические факторы получения КФС» (табл. 7) были рассчитаны свойства ДСтП марки П-Б, Е0:

Выделение формальдегида по методу WKIг (y_{12}), мг/100 г.....	4,9
Разбухание за 24 ч (y_{13}), %	29
Предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты (y_{15}), МПа	0,38
Водопоглощение за 24 ч (y_{16}), %	92,

Как видно из рассчитанных значений свойств ДСтП, изготовление плит класса Е0 и марки П-А невозможно в связи с неудовлетворительными значениями следующих показателей: разбухание за 24 ч, предел прочности при изгибе и высокое водопоглощение.

С целью объяснения полученных результатов была исследована зависимость свойств ДСтП (y_j) от функционального состава КФС (y_i) в виде уравнений линейной регрессии :

$y_j = a_j * y_i + c_j + e$ ($j=12...16, i=7...11$), где a, c - константы уравнения регрессии, e - ошибки, допускаемые при описании данным уравнением истинной зависимости свойств объекта от величины функционального состава КФС.

Были установлены следующие зависимости, влияющие на токсичность (рис.1-3). Оказалось, что разные функциональные группы оказывают различное влияние на выделение формальдегида из ДСтП. Например, увеличение содержания МГ в КФС приводит к возрастанию эмиссии формальдегида, в то время как увеличение ТА

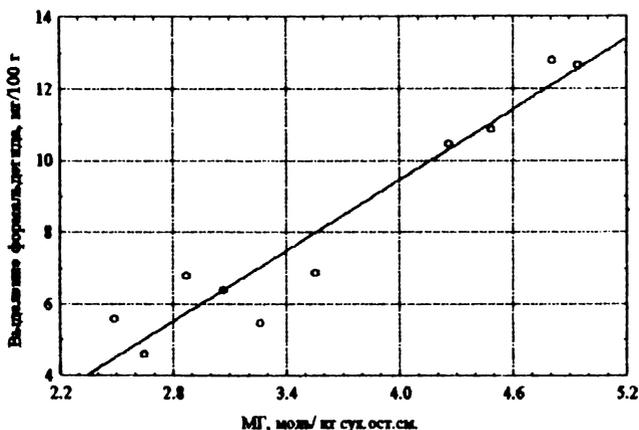


Рис.1. Зависимость выделения формальдегида из ДСтП от содержания МГ в КФС ($r^2 = 0,97$)

и соотношения (ПА+ВА)/МГ снижают выделение формальдегида. Для изменения выделения формальдегида из ДСтП на одно и то же число (например меньше 10 мг/100 г) требуется большее изменение соотношения (ПА+ВА)/МГ, чем для КФС класса Е2 (больше 10 мг/100 г) (рис. 2).

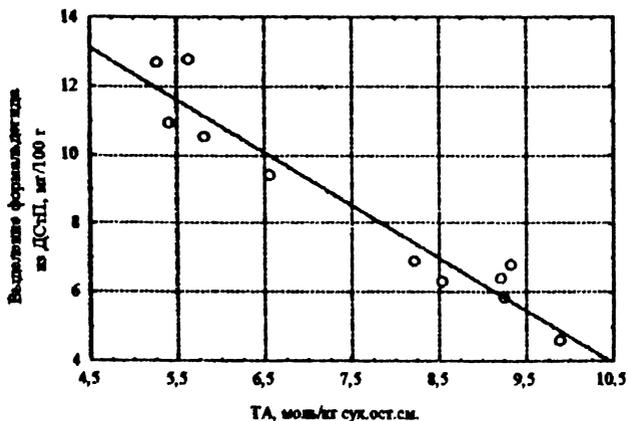


Рис.2. Зависимость выделения формальдегида из ДСтП от содержания третичного азота в КФС ($r^2 = 0,965$)

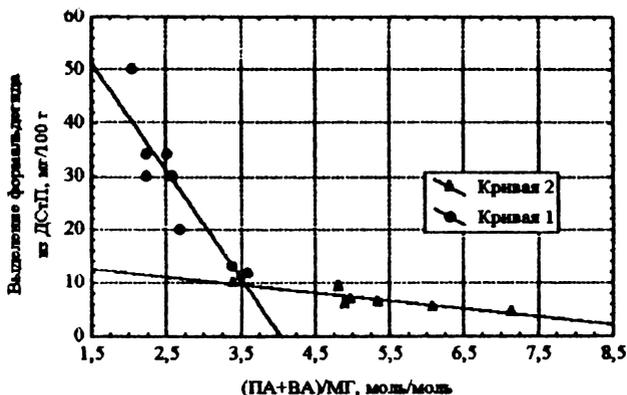


Рис.3. Зависимость выделения формальдегида из ДСтП от соотношения (ПА+ВА)/МГ в КФС для класса плит: 1 - E2 и E3 ($r^2=0,935$); 2 - E1 и E0 ($r^2=0,923$)

Зависимости токсичности и физико-механических свойств ДСтП от функционального состава КФС, выраженные в виде уравнений линейной регрессии, приведены в табл. 10.

Для определения набора функциональных групп в КФС, необходимых для изготовления экологически безопасных ДСтП (E0) марки П-А и П-Б, были решены системы неравенств.

Например, для (ПА+ВА)/МГ системы неравенств имеют вид:
 получение ДСтП П-А, E0 получение ДСтП П-Б, E0

$$\left\{ \begin{array}{l} y_{12} = -2,24 x_{11} + 15,86 \leq 5; \\ y_{13} = 4,69 x_{11} + 3,08 \leq 22; \\ y_{14} = -0,89 x_{11} + 21,24 \geq 16; \\ y_{15} = -0,21 x_{11} + 1,61 \geq 0,3; \\ y_{16} = 8,96 x_{11} + 30,99 \leq 80; \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} y_{12} = -2,24 x_{11} + 15,86 \leq 5; \\ y_{13} = 4,69 x_{11} + 3,08 \leq 33; \\ y_{14} = -0,89 x_{11} + 21,24 \geq 14; \\ y_{15} = -0,21 x_{11} + 1,61 \geq 0,3; \\ y_{16} = 8,96 x_{11} + 30,99 \leq 95. \end{array} \right.$$

Решение данных систем неравенств показало возможность получения экологически безопасных ДСтП только марки П-Б. При получении плит марки П-А возможен брак по разбуханию по толщине.

Таким образом, было определено, при каком функциональном составе КФС обеспечивается возможность изготовления ДСтП класса эмиссии формальдегида E0 марки П-Б.

Таблица 10
Уравнения линейной регрессии зависимости свойств ДСтП от функционального состава КФС

Свойства ДСтП	$(\text{ПА}+\text{ВА})/\text{МГ}$ (y_{11})	ОА (y_{10})	ГА (y_9)	ММК (y_8)	МГ (y_7)
Выделение формальдегида по методу МКД (y_{12})	-2,24 y_{12} + 15,86	-1,72 y_{11} + 45,91	-2,38 y_{10} + 21,81	-4,4 y_8 + 18,61	3,23 y_8 - 6,86
Разбухание по толщине за 24 ч (y_{13})	4,69 y_{12} + 3,08	3,09 y_{11} - 47,52	3,05 y_{10} + 3,85	10,86 y_8 - 3,86	-6,94 y_8 + 51,62
Предел прочности при изгибе (y_{14})	-0,89 y_{12} + 21,24	-0,93 y_{11} + 39,01	-0,84 y_{10} + 3,42	-0,77 y_8 + 19,34	2,58 y_8 + 8,07
Предел прочности при растяжении перпендикулярно плоскости плиты (y_{15})	-0,21 y_{12} + 1,61	-0,097 y_{11} + 2,99	-0,12 y_{10} + 1,54	-0,26 y_8 + 1,35	0,28 y_8 - 0,43
Водопоглощение за 24 ч (y_{16})	3,96 y_{12} + 30,99	Регрессионная зависимость не установлена	4,19 y_{10} + 39,56	7,53 y_8 + 49,96	-10,12 y_8 + 109,63

Электронный архив УГЛТУ

Найденные области значений содержания функциональных групп в КФС для изготовления ДСтП класса эмиссии формальдегида E0 представлены графически (рис.4-8).

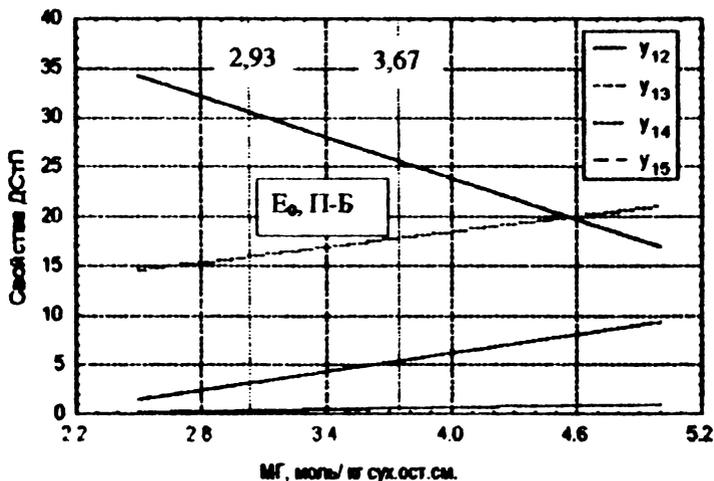


Рис. 4 Область допустимого содержания МГ в КФС для получения экологически безопасных ДСтП марки П-В

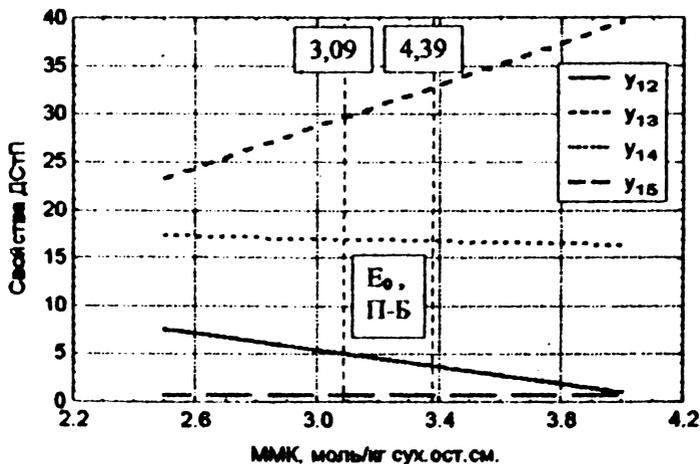


Рис. 5. Область допустимого содержания ММК в КФС для получения экологически безопасных ДСтП марки П-В

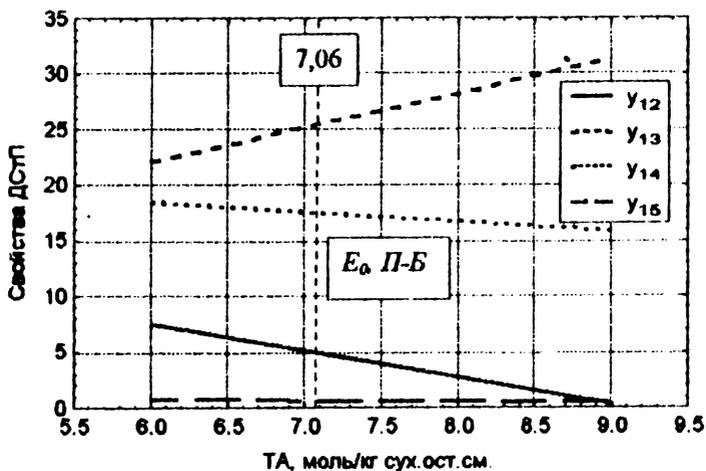


Рис. 6. Область допустимого содержания ТА в КФС для получения экологически безопасных ДСтП марки П-Б

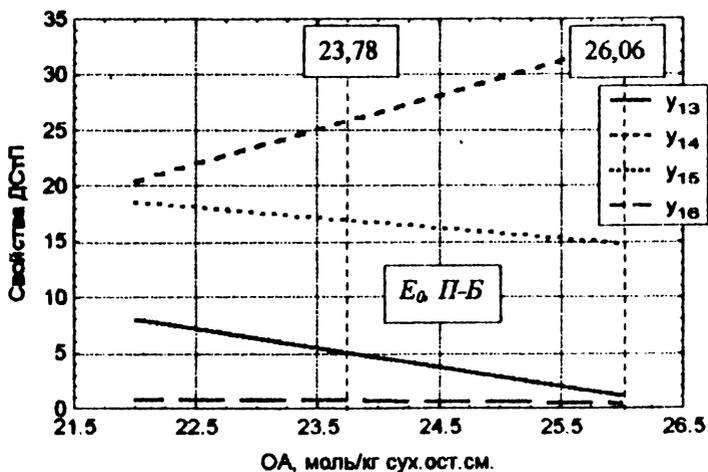


Рис. 7. Область допустимого содержания ОА в КФС для получения экологически безопасных ДСтП марки П-Б

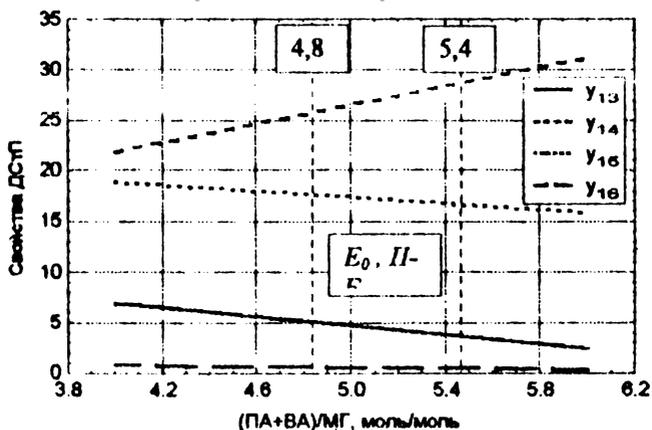


Рис. 8. Область допустимого содержания (ПА+ВА)/МГ в КФС для получения экологически безопасных ДСТП марки II-B

Таким образом, проведенные исследования показали, что синтез КФС с требуемым набором функциональных групп позволяет изготавливать экологически безопасные ДСТП.

Литература

1. Глухих В.В. Снижение токсичности древесных композиционных материалов на основе оптимизации химического состава карбамидных связующих: Дис. ... докт. техн. наук/ УГЛТА. Екатеринбург, 1994. 172 с.
2. Ferg E.E., Pizzi A., Levendis D.C. Correlation of particleboard strength and formaldehyde emission with urea step additions and ^{13}C NMR of UF resins. Holsforsch. und Holzverwent, 1993. 45, №5. P.88-92.
3. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высш. шк., 1985. 327 с.
4. Патент 2061707 РФ. МКИ⁶ С 08 G 12/12. Способ получения карбамидоформальдегидной смолы/ В.Г.Бурындин, В.В.Глухих и др. Заявл. 08.02.94; Опубл. 10.06.96, Бюл. №16.
5. Патент 2081886 РФ. МКИ⁶ С 08 G 12/12. Способ получения карбамидоформальдегидной смолы/ В.Г.Бурындин, В.В.Глухих и др. Заявл. 18.10.94; Опубл. Бюл. №17, 1997.
6. Тюрин Ю.Н., Макаров А.А. Анализ данных на компьютере. М.: Финансы и статистика, 1995. 384 с.

А.В. Торицин, В.М. Балакин, Е.О. Арефьев
(Уральская государственная лесотехническая)
академия

КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА ЭТАНОЛАМИНАМИ, И ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫЕ ПЛИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Изучена модификация карбаминоформальдегидных олигомеров в процессе синтеза моноэтанололамином и диэтанололамином. Амины вводились в начале щелочной и или перед кислой конденсацией в количестве 6% от первой порции карбамида. Исследованы изменения свойств смол, модифицированных моноэтанололамином, в процессе хранения. На основе модифицированных смол изготовлены однослойные древесностружечные плиты. В плитах на основе смол, модифицированных в начале щелочной конденсации моноэтанололамином, выделение формальдегида снижается в 2 раза при сохранении физико-механических показателей.

Древесностружечные плиты, изготовленные с применением в качестве связующего карбаминоформальдегидных смол, выделяют при эксплуатации значительное количество формальдегида в течение длительного времени. Это является причиной низких санитарно-гигиенических свойств различных изделий из древесностружечных плит (ДСтП).

Улучшить санитарно-гигиенические свойства ДСтП можно модификацией связующего в процессе синтеза веществами, способными связывать формальдегид с образованием устойчивых соединений [1,2].

В литературе имеются сведения о применении аминок спиртов при получении карбаминоформальдегидных смол, используемых для пропитки бумаги [3], текстиля [4], кожи [5], для производства пленочных материалов [6], для получения полимерных удобрений с повышенным содержанием растворимых форм азота [7]. Известно применение аминок спиртов (моноэтанололамина и диэтанололамина) для снижения выделения формальдегида в процессе изготовления дре-

весностружечных плит [8]. Амин вводится в готовую смолу в количестве 0,8–3,0 моля на 1 моль свободного формальдегида. Концентрация формальдегида в объеме, замкнутом плитам, составляет 0,008 мг/м³ (в объеме, замкнутом контрольными, без амина, плитам соответствует 0,025 мг/м³). Для снижения содержания формальдегида в плитах используется активатор XL-300 немецкой фирмы «Bison», одним из компонентов которого является триэтанол-амин [9,10].

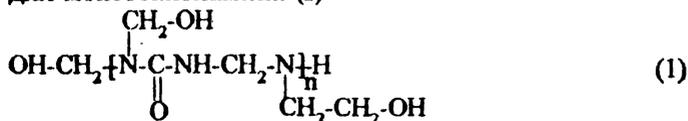
В предыдущих работах [11, 12] показана возможность модификации аминоспиртами (моноэтаноломином и триэтаноломином) карбамидоформальдегидных смол на стадии щелочной конденсации. На основе этих смол были получены ДСтII с пониженным в 2–2,5 раза выделением формальдегида.

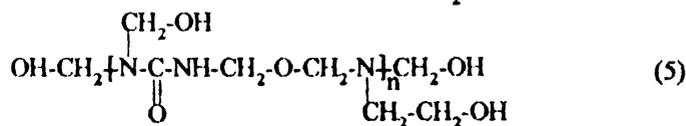
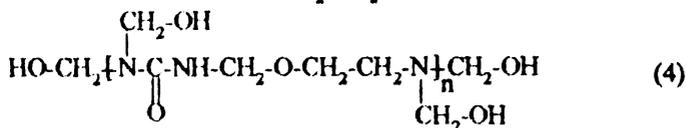
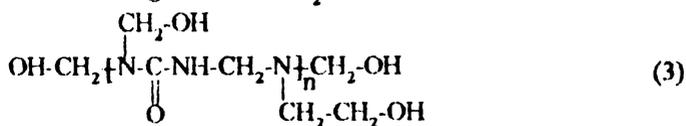
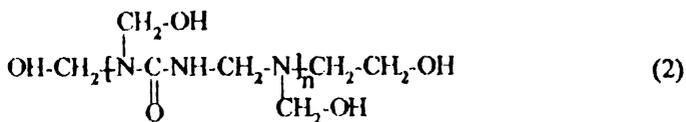
В данной работе изучено влияние модификации аминоспиртами карбамидоформальдегидных олигомеров в начале щелочной конденсации и перед началом кислой стадии синтеза. С этой целью были выбраны моноэтаноламин (I) и диэтаноламин (II).

Синтез карбамидоформальдегидных олигомеров проводился по стандартной методике. Модификатор вводился в количестве 6% от массы первой порции карбамида. Для сравнения синтезирована немодифицированная смола с мольным соотношением карбамид : формальдегид, равным 1 : 1,2 (КФО).

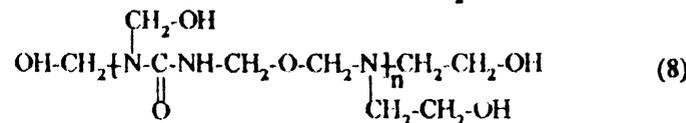
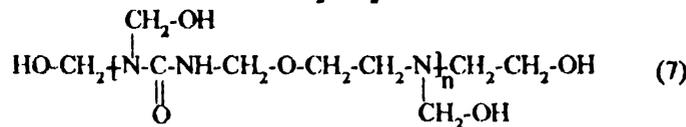
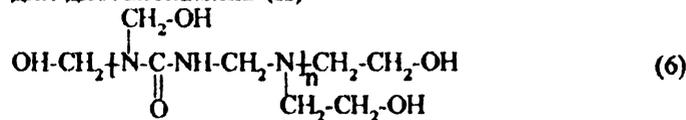
Используемые для модификации аминоспирты могут вступать в реакции с формальдегидом с образованием метилольных производных, которые впоследствии могут взаимодействовать с мочевиной и диметилломочевиной. Возможна реакция производных мочевины и олигомеров, содержащих этанольные группы аминов, с образованием диметиленэфирных связей. Можно предположить, что карбамидоформальдегидные олигомеры (КФО), модифицированные аминоспиртами в процессе синтеза, могут иметь следующее строение:

для моноэтанолamina (I)





для диэтаноламина (II)



Наряду с формированием линейно-разветвленных цепей макромолекул возможно образование циклов. Например, при конденсации формальдегида, моноэтаноламина и карбамида могут образовываться циклы следующего строения:



При модификации карбамидоформальдегидных олигомеров аминокетанолами реакции соконденсации карбамида, этаноламина и формальдегида могут происходить как с участием аминогрупп, так и спиртовых групп аминокетанола (см. структуры 1–9). При конденсации аминокетанолов, возможно, происходит регуляция молекулярно-массовых характеристик за счет преждевременного обрыва цепи (эффект монофункциональных соединений), снижается молекулярная масса и получается разветвленная структура.

Для полученных олигомеров по ГОСТ 14231-88 были определены следующие физико-химические свойства: массовая доля сухого остатка, массовая доля свободного формальдегида, условная вязкость, время желатинизации, смешиваемость с водой, массовая доля метилольных групп и липкость. Для смол, полученных при синтезе с монокетаноламином, и для контроля было исследовано влияние продолжительности хранения на время желатинизации, условную вязкость и радиус надмолекулярных частиц [13]. Физико-химические показатели смол представлены в табл. 1.

Модификация аминокетанолами при введении модификатора в начале щелочной стадии в случае с диетаноламином (II.1) приводит к уменьшению вязкости в 2,5 раза, а в случае с монокетаноламином (I.1) вязкость остается на уровне контрольной смолы (КФО). Уменьшение вязкости у смолы II.1 можно объяснить тем, что применение этого реагента приводит к преждевременному обрыву цепи и получению низкомолекулярных продуктов (5). Это согласуется с увеличением времени желатинизации и массовой доли свободного формальдегида в смоле. Ввод диетаноламина приводит не только к регулированию молекулярной массы, но и к блокированию образования метилольных групп, что в свою очередь приводит к снижению массовой доли метилольных групп.

В случае модификации монокетаноламином (I.1) наличие аминогрупп обуславливает образование сополимера, включающего звенья мочевины и этаноламина (3), и поэтому модификатор в меньшей степени выступает регулятором молекулярной массы. Это приводит к снижению содержания свободного формальдегида. Время желатинизации, условная вязкость и массовая доля метилольных групп остаются на уровне контроля.

Таблица 1

Физико-химические свойства смол, модифицированных аминоспиртами

Показатели	Условное обозначение смол				
	КФО	И.1	И.2	И.1	И.2
Массовая доля сухого остатка, %	65,7	68,9	69,0	73,3	65,9
Условная вязкость, с	54,6	51,1	197,1	22,2	148,7
Время желатинизации при 100 °С, с	67,8	64,3	168,7	144,2	161,9
Массовая доля свободного формальдегида, %	0,18	0,14	0,25	0,27	0,23
Массовая доля метилольных групп, %:					
хим. способ	12,8	12,0	8,4	10,5	11,0
ИК-спектроскопия	12,5	12,3	10,5	10,4	10,6
Предельная смешиваемость с водой	1:2	1:10	1:4	1:10	1:6
Липкость, с	2,9	9,4	4,5	5,6	3,2

Примечание: римские цифры – модификатор: I – моноэтаноламин; II – диэтаноламин; арабские – стадия синтеза, на которой вводился модификатор: 1 – начало щелочной стадии; 2 – перед началом кислой стадии.

Липкость смол И.1 И.1 увеличивается по сравнению с контролем в 2–3 раза.

Смолы, модифицированные моно- и диэтанолaminaми, имеют высокую смешиваемость с водой. Повышение этого показателя обусловлено наличием гидрофильных аминогрупп и гидроксильных групп в полученных олигомерах.

Анализ свойств КФО, модифицированных этанолaminaми при введении их перед кислой стадией конденсации (смолы И.2 и И.2), показывает увеличение вязкости в 3–4 раза, времени желатинизации в 2,5 раза и массовой доли свободного формальдегида в 1,5 раза; уменьшение массовой доли метилольных групп в 1,2–1,5 раза. Это можно объяснить блокировкой метилольных групп с преобладанием реакций производных карбамида с этанолaminaми с образованием диметиленэфирных связей (структура 4, 5 для моноэтанолamina и 7,8 для диэтанолamina), поэтому в реакционной смеси остается не прореагировавший формальдегид.

Сравнивая условия получения модифицированных олигомеров, можно заметить, что модификация на второй стадии приводит к увеличению условной вязкости, времени желатинизации, уменьшению смешиваемости с водой и липкости олигомера.

У модифицированных смол был исследован функциональный состав методом ИК-спектроскопии. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Функциональный состав модифицированных этаноламинами олигомеров

Условное обозначение олигомера	Содержание, %		Разветвленность, %
	метильных групп	циклов	
КФО	12,5	11,0	25,8
I.1	12,3	26,2	44,6
I.2	10,5	11,5	47,3
II.1	11,4	13,8	37,4
II.2	10,6	23,0	38,3

Смоли I.1, II.2 содержат в своем составе намного больше циклов, чем их образуется в контрольной смоле. Этими данными подтверждается наше предположение об образовании циклов типа (9) [14]. Увеличение разветвленности происходит у всех смол. Из представленных данных можно заметить, что для смол, модифицированных моноэтаноламином перед кислой стадией синтеза, происходит увеличение разветвленности по сравнению с первой стадией. Это можно объяснить уменьшением реакционноспособных групп, увеличением времени желатинизации.

Смоли, модифицированные моноэтаноламинами (I.1, I.2), были исследованы в процессе хранения. Графики зависимости времени хранения от времени желатинизации, условной вязкости и радиусов надмолекулярных частиц представлены на рис. 1-3.

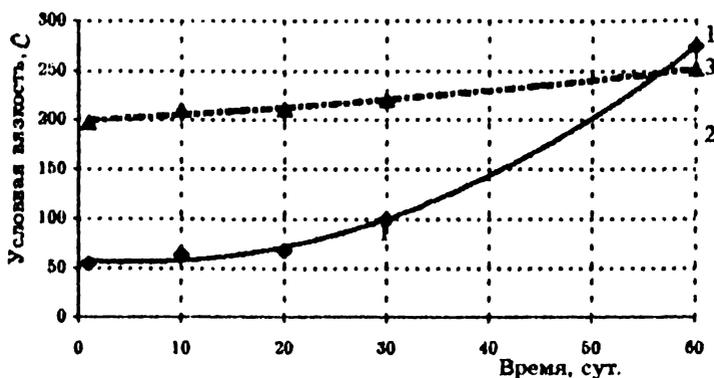


Рис. 1. Зависимость условной вязкости смолы, модифицированной моноэтаноламином на разных стадиях синтеза, от времени хранения смолы: 1 - контроль (КФО); 2 - смола, модифицированная в начале щелочной стадии (I.1); 3 - смола, модифицированная перед кислой стадией (I.2)

Из рис. 1 видно, что модифицированные этаноламинами олигомеры изменяют вязкость прямолинейно. Следует отметить, что после хранения смол в течение 60 сут. вязкость модифицированных смол становится меньше, чем у контрольной смолы. После 60 сут. вязкость у контрольной смолы возросла в 5 раз, у смолы I.1 в 3,3 раза и у смолы I.2 в 1,3 раза.

У смолы I.1 в течение 30 сут. наблюдается стабильное время желатинизации, после чего происходит его увеличение. Это же отмечается и у контрольной смолы. Исследование смол КФО и I.1 после хранения в течение 60 сут. показало, что по сравнению с контролем время желатинизации меньше у смол, модифицированных на первой стадии синтеза (I.1).

В случае модификации моноэтаноламином перед кислой стадией (I.2) структура образовавшегося олигомера вероятней всего имеет вид (1). Поэтому в процессе хранения происходит реакции конденсации концевых аминогрупп со свободным формальдегидом (табл. 1) с образованием метилольных групп. Этим можно объяснить уменьшение времени желатинизации у смолы I.2. Этот процесс идет в течение 30–40 сут. после чего наблюдается увеличение времени желатинизации (рис. 2) в 1,3 раза.

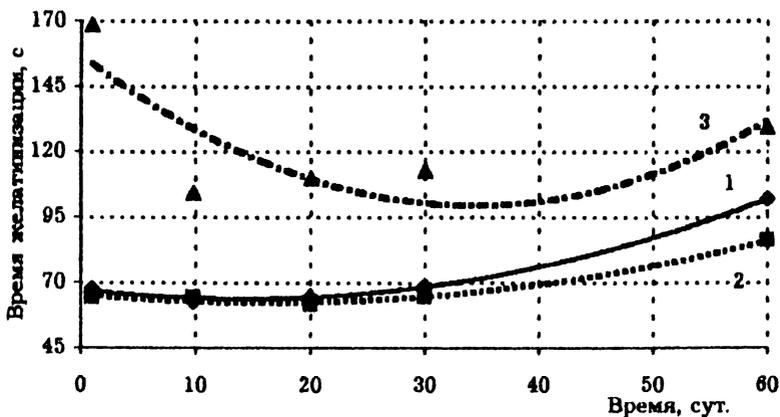


Рис. 2. Зависимость времени желатинизации смолы, модифицированной моноэтаноламином на разных стадиях синтеза, от времени хранения смолы: 1 – контроль (КФО); 2 – смола, модифицированная в начале щелочной стадии (I.1); 3 – смола, модифицированная перед кислой стадией (I.2)

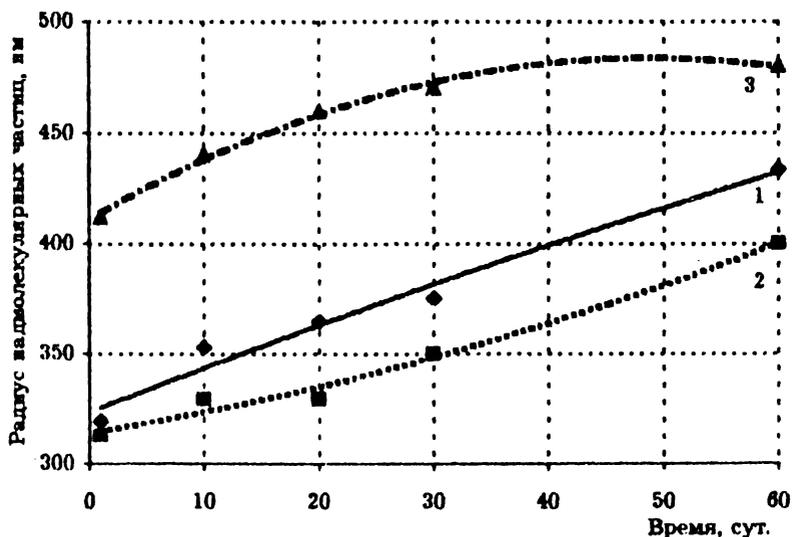


Рис. 3. Зависимости радиусов надмолекулярных частиц смолы, модифицированной моноэтаноламином на разных стадиях синтеза, от времени хранения смолы: 1 - контроль (КФО); 2 - смола, модифицированная в начале щелочной стадии (I.1), 3 - смола, модифицированная перед кислой стадией (I.2)

Радиусы надмолекулярных частиц у смол, модифицированных на разных стадиях синтеза моноэтаноламином, постепенно увеличиваются (рис. 3). При этом после 60 сут. радиусы у олигомеров, модифицированных на первой стадии, меньше контроля.

Из представленных данных (рис. 1-3) видно, что олигомеры, модифицированные на первой стадии моноэтаноламином, более стабильны при хранении.

На основе контрольной и модифицированных смол были изготовлены в лабораторных условиях однослойные древесностружечные плиты с расчетной плотностью 700 кг/м^3 . Физико-механические показатели плит определяли по ГОСТ 10632-88 (влажность, разбухание по толщине, водопоглощение, предел прочности при изгибе) и выделение формальдегида по методу WKI. Результаты были приведены к единой плотности и представлены в табл. 3.

Физико-механические показатели плит на основе модифицированных смол

Показатель	Условное обозначение смол, на основе которых изготовлены ДСтП				
	КФО	И.1	И.2	И.1	И.2
Влажность, %	6	6	5	5	6
Водопоглощение, %	65	62	88	64	70
Разбухание, %	26	25	41	32	27
Предел прочности при изгибе, МПа	16,5	14,9	11,2	12,7	12,3
Выделение формальдегида из плит, мг/100 г плиты	22	10	19	20	19

Плиты, полученные на основе смол, модифицированных этаноламинами, имеют пониженное выделение формальдегида.

Модификация моноэтаноламином на первой стадии синтеза (I.1) приводит к уменьшению выделения формальдегида из плит без ухудшения физико-механических свойств ДСтП.

У ДСтП на основе смолы, модифицированной в начале щелочной стадии синтеза диэтаноламином (II.1), выделение формальдегида остается на уровне контрольных плит, при этом увеличивается разбухание по толщине и уменьшается предел прочности.

В плитах на основе смол I.2 и II.2 происходит увеличение водопоглощения. Эти плиты имеют пониженный предел прочности при изгибе.

Исходя из выше сказанного, можно сделать вывод, что модификация моноэтаноламином в начале щелочной конденсации приводит к получению олигомеров с пониженным содержанием свободного формальдегида и стабильными свойствами в процессе хранения. Выделение формальдегида из ДСтП на основе этих смол снижается в 2 раза без ухудшения остальных физико-механических свойств.

Литература

1. Эльберт А.А. Химическая технология древесностружечных плит. М.: Лесн. пром-сть, 1984. 224 с.
2. Кондратьев В.П., Доронин Ю.Г. Водостойкие карбамидоформальдегидные смолы для производства экологически чистой фанеры//Плиты и фанера. М.: ВНИПИЭИлеспром, 1991. Вып. 10. 52 с.
3. А. с. 1289871 СССР; МКИ С 08 G 12/40. Блинкова О.П., Зинина О.М., Матвелашвили Г.С., Пшеницына В.П. Павлова Э.С., Деми-

дова О.П., Плоткин Л.Г., Шукевич С.Я. НИИПИМ, Всес. проектно-конструкторский и технологический институт мебели и ПО «Мосстрой-пластмасс». Заявл. 15.07.83, № 3622118/23-05. Оpubл. 15.02.87.

4. Пат. 3883462 США, МКИ С 08 G9/10. Glenn A. Pearson. Delaware Ave. S.W.; Заявл. 16.01.73, № 324 156. Оpubл. 13.05.75.

5. Пат. 68790 CPP, МКИ С 08 L 89/06. Deneş Radu, Sîrghie Viorică, Cioca Gheorghe. Interprinderea «Flacăra Roşie». Заявл. 10.06.76, № 86122. Оpubл. 15.03.80.

6. А. с. 763368 СССР, МКИ С 08 G12/40. Блинкова О.П., Зинина О.М., Матвелашвили Г.С., Нинин В.К., Быков Р.Д., Лацавер М.С., Парамонова Е.В., Конский Л.Н. Заявл. 09.11.77, № 2540304/23-05. Оpubл. 15.09.80.

7. А. с. 1261933 СССР; МКИ С 08 С 9/02. Беглов Б.М., Семенова Л.Н., Гафурова М.Л. Институт химии АН УзССР. Заявл. 01.09.83, № 3639415/23-26. Оpubл. 07.10.86.

8. А. с. 201595 ЧССР, МКИ С 08 G 14/12, С 08 J 7/12. Ljeternta Matej; ing. CSc. Заявл. 29.12.76, № 8972-75. Оpubл. 15.07.82.

9. Сыроежкин В. Н. Опыт применения активатора смол в производстве ДСтП// Деревообрабатывающая промышленность. 1986. №2. С.12-13.

10. Арефьева Т.И. Опыт применения активатора Bison XL-300//Плиты и фанера (Реферативный сборник) М.: НИИПИЭИ-леспром, 1987. №1. С. 11.

11. Торицин А.В., Балакин В.М., Арефьев Е.О., Тимошенко Н.Л. Синтез и исследования свойств модифицированных аминами карбаминоформальдегидных смол.// Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. Екатеринбург, 1997. С. 64-69.

12. Balakin V.M., Paznikova S.N., Toritsin A.V., Zavaritsina Ju. V., Arefiev E.O., Holmogorova N.V. Synthesis and properties of urea and formaldehyde co-oligomer with various reaction-capable amino and aldehyde compounds// XIII sympóziium pokroky vo výrobe a použití lepidiel v drevopriemysle (adhesives in woodworking industry) Vinné, 1997. P. 151-155.

13. Вшивков С.А., Балакин В.М., Коршунова Н.И., Русинова Е.В., Дубчак В.Н. Изменение структуры и свойств карбаминоформальдегидных олигомеров при старении// Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1996. Т. 37. № 1. С. 56-59.

14. Коршунова Н.И., Трубоченинова Е.А., Пшеницына В.П., Молоткова Н.Н. Исследование структуры карбаминоформальдегидных олигомеров и полимеров методом ИК-спектроскопии // Технологии древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. Екатеринбург, 1991. С. 46–51.

УДК 674.815-41:630.824.834

А.В. Торицин, В.М. Балакин, Ю.С. Рявкина
(Уральская государственная лесотехническая академия)

МАЛОТОКСИЧНЫЕ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫЕ ПЛИТЫ НА ОСНОВЕ КАРБАМИДОАМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

Получены карбаминоформальдегидные смолы совместной конденсацией формальдегида с алифатическими аминами и карбамидом. Модифицирующий агент вводился на первой стадии синтеза в количестве 0,02–0,05 молей от первой порции карбамида. Исследовано выделение формальдегида из отвержденных смол. На основе этих смол изготовлены в лабораторных условиях однослойные ДСтП. Определены оптимальные количества модификатора. Показано, что при введении 0,03 моля от первой порции карбамида диэтиламина и мо-возтаполамина и 0,04 моля этилендиамина можно получить плиты класса эмиссии E1.

Древесностружечные плиты, выпускаемые в настоящее время в промышленности, не удовлетворяют по своим свойствам санитарно-гигиеническим требованиям. Неудовлетворительные свойства ДСтП на основе карбаминоформальдегидных смол связаны с выделением из них формальдегида, что является одним из главных препятствий расширения сфер их потребления.

Установлено, что основным источником выделения формальдегида при получении, хранения и эксплуатации ДСтП являются физико-химические процессы, протекающие с отверженными карбаминоформальдегидными полимерами [1].

Одним из методов снижения выделения формальдегида из плит является модификация карбамидных олигомеров в процессе синтеза аминсодержащими веществами [2–15]. Амины имеют в сво-

ем составе аминогруппы, которые могут вступать в химические взаимодействия как с формальдегидом, так и с метилольными группами олигомера [2].

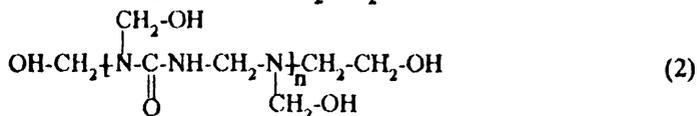
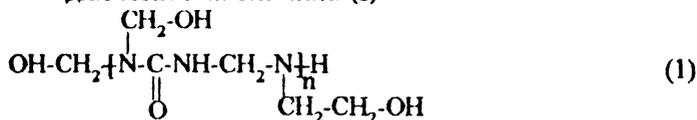
Анализ работ по модификации карбамидоформальдегидных олигомеров аминами в процессе синтеза показывает, что возможно получать плиты на основе модифицированных связующих с улучшенными санитарно-гигиеническими характеристиками. Большинство работ посвящено изучению модификации циклическими аминами (аминоэпоксиды [2, 3], меламинам [4, 5], гексаметилентетрамином [6, 7], гуанаминами [8, 9], пиперазинами [10]) и полиаминами [11-15].

В данной работе изучено влияние алифатических аминов различного строения, основности и молекулярной массы на выделения формальдегида как из отвержденной смолы, так и из ДСтП. Определены оптимальные количества модификатора для каждого амина. В качестве модификаторов были взяты первичные (моноэтаноламин (I)), вторичные (диэтиленамин (II)) и бифункциональные амины (этилендиамин (III)).

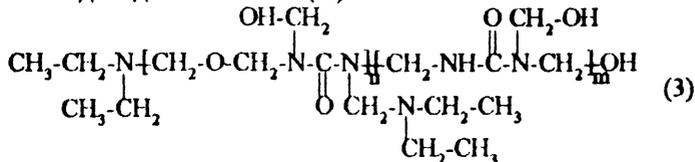
Модифицирующий агент вводился на первой стадии синтеза в количестве 0,02-0,05 молей от первой порции карбамида. Мольное соотношение карбамид плюс амин к формальдегиду (К+А) : Ф составляет 1 : 1,2. Для сравнения были синтезированы смолы, не содержащие аминного модификатора, с мольным соотношением карбамид : формальдегид 1 : 1,2 (КФО).

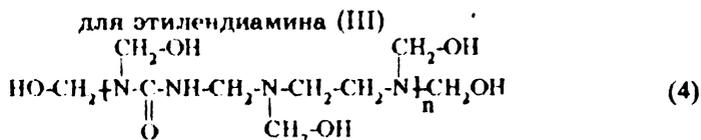
Структуру полученных карбамидаминоформальдегидных олигомеров (КАФО) можно представить следующим образом:

для моноэтаноламина (I)



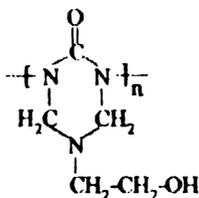
для диэтиламина (II)





Из структурной формулы (3) видно, что при модификации диэтиламинном происходит регулирование молекулярно-массовых характеристик. Для олигомеров, модифицированных моноэтаноламином (1-2), характерно появление большего числа реакционно-способных групп. Модификация диамином приводит к росту основной цепи (4).

В структуре олигомеров, модифицированных первичными аминами, могут существовать циклы типа:



Для полученных олигомеров, кроме стандартных показателей (массовая доля сухого остатка, условная вязкость, смешиваемость с водой, массовая доля свободного формальдегида), определяли массовую долю метильных групп методом йодометрического титрования и выделение формальдегида из отвержденной смолы [16]. Выделение формальдегида из отвержденной смолы осуществлялось из отвержденных препрег (пропитанной бумаги) при 100°C по методу WK1. Свойства полученных смол представлены в табл. 1.

При вводе аминов увеличивается смешиваемость олигомера с водой.

Модификация приводит в большинстве случаев к уменьшению условной вязкости, массовой доли свободного формальдегида и формальдегида, выделяющегося из отвержденной смолы. Происходит увеличение времени желатинизации на 30-90% от контроля.

При введении малого количества (0,02 моля) амина происходит увеличение вязкости и времени желатинизации смол. Увеличение вязкости можно объяснить увеличением молекулярной массы КАФО. Время желатинизации увеличивается потому, что идет

Таблица 1

Свойства карбонилдиметилоформальдегидных смол

Условное обозначение	Массовая доля сухого остатка, %	Условная вязкость, с	Время жевания при 100°С, с	Массовая доля		Выделение мальдегида из отвержденной смолы, мг/г КП	Смешиваемость с водой
				свободного формальдегида, %	металлоорганических групп, %		
КФО	65,7	54,6	108,9	0,18	12,8	3,9	1 : 2
Л0.02	69,8	198,1	97,4	0,17	10,2	2,7	1 : 10
Л0.03	65,4	137,2	67,8	0,12	11,0	2,0	1 : 10
Л0.04	68,9	51,1	64,3	0,14	12,0	2,2	1 : 10
Л0.05	69,2	78,3	90,3	0,12	11,6	2,5	1 : 10
Л0.02	65,7	77,7	125,4	0,16	9,5	3,4	1 : 10
Л0.03	65,7	48,8	91,3	0,10	11,5	2,8	1 : 10
Л0.04	65,8	49,8	88,5	0,12	12,8	3,0	1 : 10
Л0.05	65,7	55,3	100,3	0,13	10,7	3,2	1 : 10
Л0.02	65,6	94,8	95,0	0,18	10,3	3,5	1 : 10
Л0.03	65,5	94,7	91,3	0,16	11,1	3,3	1 : 10
Л0.04	65,5	66,5	86,3	0,13	12,3	2,9	1 : 10
Л0.05	65,7	42,1	80,0	0,08	13,3	2,2	1 : 10

блокировка реакционных групп аминами и уменьшение содержания метилольных групп. Это подтверждают данные по содержанию метилольных групп у олигомеров, модифицированных в количестве 0,02 моля амина.

При увеличении количества алифатических аминов происходит уменьшение массовой доли свободного формальдегида в олигомере. Это связано с увеличением содержания реакционно-способных аминогрупп.

Рассмотрим выделение формальдегида из отвержденной смолы (рис. 1).

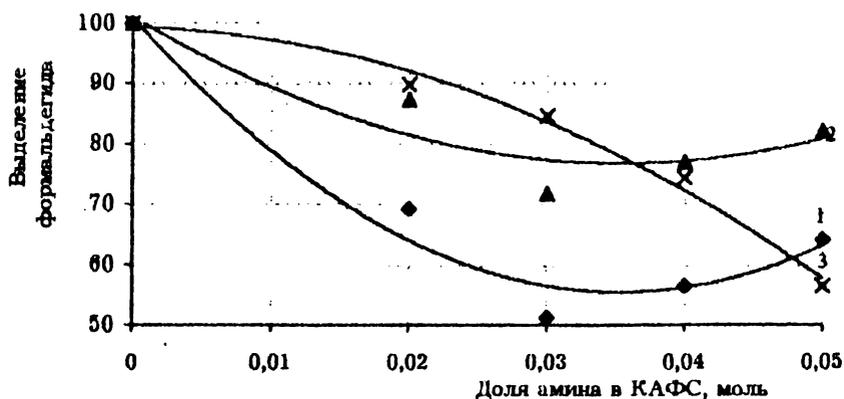


Рис. 1. Выделение формальдегида из отвержденной смолы, модифицированной аминами: 1 – смолы, модифицированные моноэтанолламинами; 2 – смолы, модифицированные диэтиламинами; 3 – смолы, модифицированные этилендиаминами

Модификация аминами позволяет получить смолы с уменьшенным выделением формальдегида из отвержденной смолы (рис. 1). Это дает возможность получения древесностружечных плит уменьшенной токсичности.

Изменение количества формальдегида, выделяющегося из отвержденной смолы, от количества модификатора описывается полиномом второй степени. Смолы, модифицированные моноэтанолламином в количестве 0,03 моля, уменьшают выделение формальдегида на 40–45%. Оптимальными количествами для смол, модифицированных моноэтанолламином и диэтиламинами, являются значения 0,03–0,04 моля. Для смол, модифицированных этилендиамином, наблюдается уменьшение выделения формальдегида с увеличением количества модифи-

катора. Наилучший результат отмечается со смолами, содержащими 0,05 моль этилендиамина.

На основе смол в лабораторных условиях были изготовлены однослойные древесностружечные плиты в следующих условиях: расход смолы 12 %; отвердитель – 20%-й раствор хлорида аммония, расход 1%; температура прессования 160°C; давление 2,5 МПа; время выдержки 0,5 мин/мм толщины плиты. Физико-механические показатели ДСтП определяли по ГОСТ 10632-88, выделение формальдегида из плит по методу WKI при 60°C в течение 4 ч. Полученные результаты были приведены к плотности 700 кг/м³. Результаты представлены в табл.2.

Таблица 2

**Физико-механические свойства древесностружечных плит
на основе карбаминоформальдегидных смол**

Условное обозначение смолы	Влажность, %	Водопоглощение, %	Разбухание по толщине, %	Предел прочности при изгибе, МПа	Выделение формальдегида, мг/100 г абс. сух. плиты
КФФ	6	65	26	16,5	22
I.0,02	7	63	20	16,7	11
I.0,03	6	60	21	17,8	9
I.0,04	6	62	25	14,9	10
I.0,05	7	61	17	16,8	9
II.0,02	6	64	22	21,0	14
II.0,03	6	62	21	24,8	7
II.0,04	6	65	22	25,4	13
II.0,05	6	68	23	23,6	16
III.0,02	6	72	23	21,1	10
III.0,03	6	71	22	23,0	9
III.0,04	6	69	22	24,8	2
III.0,05	6	61	21	25,1	2

Модификация моноэтаноламином позволяет снизить водопоглощение и разбухание, причем с увеличением количества моноэтаноламина эти показатели уменьшаются. Предел прочности при изгибе у плит на основе смол I остается на уровне контроля. Уменьшение этого показателя происходит у плит на основе модифицированных смол с условным обозначением I.0,04.

Плиты на основе смол, модифицированных диэтиламинами, имеют повышенное водопоглощение, кроме плит на основе смол II.0,03. Разбухание плит не изменяется по сравнению с контролем. У плит,

модифицированных этилендиамином, повышается водопоглощение, при этом увеличивается предел прочности при изгибе.

Из табл. 2 видно, что ввод даже малого количества амина снижает выделение формальдегида, при этом улучшаются остальные физико-механические свойства плит. Изменения выделения формальдегида из плит показаны на рис. 2.

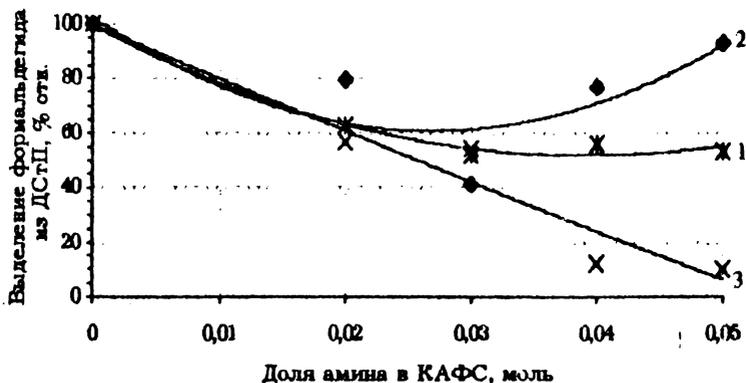


Рис.2. Выделение формальдегида из ДСтII на основе КАФС:
 1 - плиты на основе смол, модифицированных моноэтанолaminaми;
 2 - плиты на основе смол, модифицированных диэтиламинами;
 3 - плиты на основе смол, модифицированных этилендиамином

Из рис. 2 видно, что для получения малотоксичных плит на основе КАФС нужно брать следующие оптимальные количества аминов: моноэтаноламин - 0,03 (48% отн.), диэтиламин - 0,03 (59% отн.) и этилендиамин - 0,04-0,05 (88-90% отн.).

На основе смол с ДЭА-0,03, ЭДА-0,04, ЭДА-0,05 и МЭА-0,03 можно получить плиты класса эмиссии E1.

Литература

1. Доронин Ю.Г., Мирошниченко С.Н., Свиткина М.М. Синтетические смолы в деревообработке. М.: Лесн. пром-сть, 1987.
2. Азаров В.И. Модификация карбамидоформальдегидных смол и применение их в древесных материалах. Дис. ... д-ра техн. наук/ М.: МЛТИ, 1982. 360 с.

3. Азаров В.И., Цветков В.Е., Карасев Е.И. Физико-механические свойства модифицированных карбамидных смол// *Деревообрабатывающая промышленность*, 1974 № 7. С. 6-7.

4. Доронин Ю.Г., Кондратьев В.П. Основные направления модификации синтетических смол// *Плиты и фанера. Обзорн. информ.* М.: ВНИПИЭИлеспром, 1985. 44 с.

5. Пшеницына В.П. и др. Изучение структуры мочевиноформальдегидных олигомеров, полученных в присутствии аминов, методом ИК-спектроскопии// *Высокомолекулярные соединения*. 1982. Т. 24. № 8. С. 1730-1734.

6. Молоткова Н.Н. Функциональный состав олигомеров и его влияние на химическую структуру отверженных мочевиноформальдегидных смол. Дис. ... канд. хим. наук М., 1988. 148 с.

7. Гокадзе Д.В. Исследование в области синтеза мочевинобензогуанаминоформальдегидных олигомеров и разработка на их основе пресс композиций с улучшенными свойствами. Дис. ... канд. техн. наук М., 1980. 156 с.

8. Заявка 56-700717 Япония, МКИ С 08 G 12/02 Исида Тосио. Мацусита дэнко к. к. Заявл. 13.11.79, № 54-147501. Оpubл.11.06.81.

9. Глухих В.В. и др. Модификация карбамидоформальдегидных олигомеров аминоклическими соединениями// *Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. Свердловск*, 1991. С. 51-57.

10. Robert O. Ebewelle, George E. Myers, Bryan H. River, James A. Koutky. Polyamine modified urea-formaldehyde resins. I. Synthesis, structure, and properties// *Journal of Applied Polymer Science*, 1991. Vol. 47. P. 2997-3012.

11. Robert O. Ebewe, George E. Myers, Bryan H. River, James A. Koutsky. Polyamine- modified urea-formaldehyde resins. 2. Resistance to stress induced by moisture cycling of solid wood joints and particleboard// *Journal of applied polymer science*, 1991. Vol. 43. P.1483-1490.

12. Кошель Н.Г., Пермикин И.П. Оценка качества древесностружечных плит, изготовленных с применением модифицирующих добавок// *Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. Свердловск*, 1982. С. 85-91.

13. А. с. 1735312 СССР, МКИ С 08 G 12/40. Балакин В.М., Литвинец Ю.И., Глухих В.В. и др. УГЛТИ. Заявл. 27.11.89, № 4762487/05. Оpubл. 23.05.92.

14. А. с. 238978 СССР, МКИ С 08 L 61/24, В 27 N 3/06. Kellner Michal, Lipka Radislav, Zeman Svatopluk, Letz Jt Stefan, Polievka Milan, Dimun Milan. Заявл. 29.04.83, № 3046-83. Оpubл. 01.07.87.

15. Коршунова Н. И., Маслюк М.Ф. Зависимость между выделением формальдегида при отверждении карбамидоформальдегидных связующих, из полимеров и древесностружечных плит// Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. Екатеринбург, 1991. С. 40-46.

УДК 674.815-41

Е.В. Кантиева, Е.М. Разиных
(Воронежская государственная лесотехническая академия)

ПУТИ СНИЖЕНИЯ РАСХОДА СВЯЗУЮЩЕГО В ПРОИЗВОДСТВЕ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

В статье приведены результаты экспериментальных исследований по снижению расхода связующего за счет промежуточной выдержки осмоляных древесных частиц в буллере и промежуточной подсушки осмоляных древесных частиц.

Одним из актуальных вопросов в производстве древесностружечных плит (ДСтП) является снижение расхода связующего. На долю связующего приходится около 40% от себестоимости ДСтП. В отечественной и зарубежной практике для этой цели используется ряд способов: замена части связующего на различного рода спецдобавки, имеющие более низкую цену, чем применяемые смолы; применение в качестве добавок к связующему поверхностно-активных веществ, увеличивающих адгезию связующего к древесине; использование взамен обычно применяемых связующих (карбамидо-фенолоформальдегидных) более дешевых (латексных композиций и т.п.) и др. Каждый из этих способов имеет свои преимущества и недостатки.

Цель нашей работы состояла в разработке дополнительных способов экономии обычно применяемых в настоящее время связующих, прежде всего карбамидоформальдегидных. Несмотря на

ряд недостатков этого вида связующего практически все выпускаемые отечественной промышленностью ДСтII получены при его использовании.

Расход связующего оказывает влияние почти на все физико-механические и специальные свойства плит, но больше всего на прочность и токсичность.

Снижение прочности плит до уровня требований ГОСТ 10632-89 приводит к экономии связующего. Данный способ предусматривает выдержку осмоленных древесных частиц в рассыпанном состоянии, и оптимальное время выдержки составляет 2 ч.

Данная работа проводилась с целью уменьшения времени и площадей, необходимых для выдержки осмоленных древесных частиц.

С целью уменьшения времени был предложен способ предварительной подсушки осмоленных древесных частиц, а для уменьшения площадей – выдержка в бункере*.

В обоих случаях изготавливали ДСтII толщиной 16 мм на карбамидоформальдегидном связующем, плотностью 700 кг/м³, с содержанием связующего 12% к массе абсолютно сухой стружки. Отвердителем служил хлористый аммоний в количестве 1% к массе смолы 60%-й концентрации.

По первому методу прессование производили после предварительной подсушки осмоленных древесных частиц при различной температуре и продолжительности подсушки. Температура подсушки варьировалась от 20 до 60°C, продолжительность подсушки от 0,25 до 1 ч.

По второму методу прессование производили после выдержки осмоленных древесных частиц в бункере.

Режим прессования: температура 170°C; продолжительность 6 мин; давление 2,5 МПа.

Наряду с этим изготавливали плиту с теми же показателями традиционным способом (контрольная). Для каждой плиты определяли предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти (σ_p) и предел прочности при изгибе ($\sigma_{из}$) согласно ГОСТ 10635-89 и 10636-89.

*Кантиева Е.В., Кантиев В.А., Разиньков Е.М. Повышение прочности ДСтII. Воронеж. гос. лесотех. акад. Воронеж, 1996, 5 с. Деп. в ВИНТИ.

На рис. 1 и 2 представлены графические зависимости σ_n и σ_p от продолжительности выдержки осмоленных древесных частиц.

Анализ рис. 1 показывает, что при увеличении продолжительности выдержки осмоленных древесных частиц в бункере до 2 ч. прочность на изгиб растет и увеличивается примерно на 15% по сравнению с контрольной плитой ($\sigma_n=100\%$), дальнейшая выдержка ведет к резкому падению прочности. Аналогичная картина наблюдается и при предварительной подсушке осмоленных древесных частиц, но оптимальное время выдержки уже меньше.

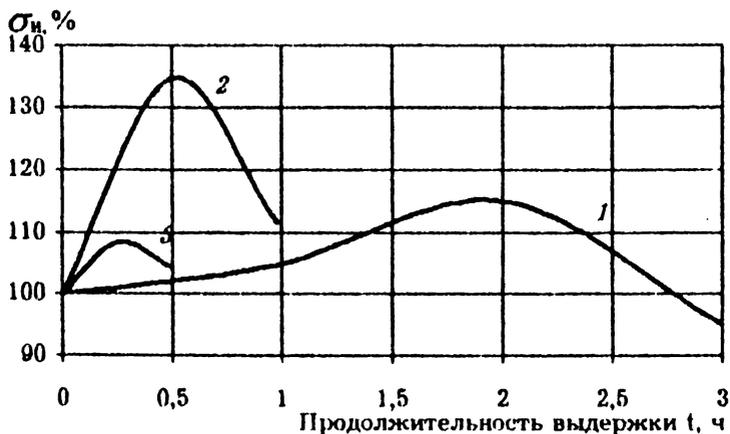


Рис. 1. Зависимость прочности ДСтП при изгибе от продолжительности выдержки осмоленных древесных частиц: 1 - выдержка в бункере; 2 - подсушка при температуре 40°C; 3 - подсушка при температуре 60 °C

Предложенный нами способ промежуточной выдержки осмоленных древесных частиц в производстве ДСтП ведет к значительному увеличению прочности готовых плит.

Так, при температуре 40°C оптимальное время подсушки составляет 0,5 ч и увеличение прочности составляет 35% по сравнению с контрольной плитой, а при температуре 60°C - 0,25 ч увеличение прочности примерно 9%.

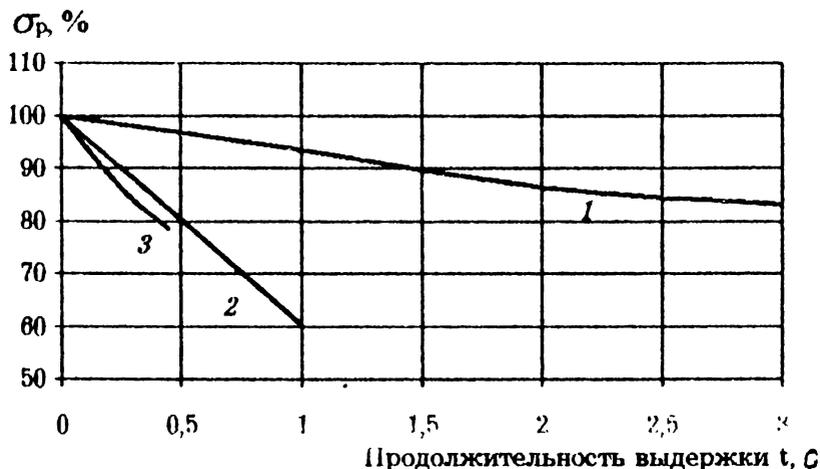


Рис. 2. Зависимость прочности ДСтП при растяжении перпендикулярно пласти от продолжительности выдержки осмоленных древесных частиц: 1 - выдержка в бункере; 2 - подсушка при температуре 40 °С; 3 - подсушка при температуре 60 °С

Анализа рис. 2 показывает, что при увеличении продолжительности выдержки осмоленных древесных частиц прочность при растяжении перпендикулярно пласти падает. Причем, чем выше температура, тем интенсивнее идет падение прочности.

Результаты показали, что оба способа ведут к увеличению предела прочности при изгибе, но к уменьшению предела прочности при растяжении перпендикулярно пласти, хотя минимальное значение σ_p удовлетворяет требованиям ГОСТ 10632-89.

По первому способу наилучшие результаты получены при предварительной подсушке осмоленных древесных частиц при температуре 40°С. Оптимальное время подсушки составило 30 мин. Увеличение прочности при изгибе составляет 35% от уровня контрольной плиты.

Максимальная прочность при изгибе по второму способу наблюдается при выдержке осмоленных древесных частиц в бункере в течение 2 ч. Прочность увеличилась примерно на 15% по сравнению с контрольной плитой.

Предложенные методы обеспечивают значительное повышение прочности ДСтП. При получении плит с прочностью, удовлетворяющей только требованиям ГОСТ 10632-89, можно существенно снизить расход связующего. Снижение содержания связующего в плите автоматически приводит к снижению токсичности готовых плит.

Е.М. Разиньков
(Воронежская государственная
лесотехническая академия)

КОМПЛЕКСНЫЕ ПРЕПАРАТЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МАЛОТОКСИЧНЫХ БИОЗАЩИЩЕННЫХ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

В работе приведены результаты исследований применимости различных химических препаратов комплексного действия, снижающих выделение из древесностружечных плит формальдегида и одновременно обеспечивающих биостойкость плит. В качестве таких препаратов можно применять хромо-медно-борное соединение ХМБВ - 3324 и пентагидрофенолят натрия. Полученные плиты на фенолоформальдегидном связующем с применением этих препаратов разрешены Минздравом РФ для использования в жилых помещениях.

В настоящее время древесностружечные плиты (ДССтП) находят широкое применение в различных областях народного хозяйства, в том числе в строительстве: в конструкциях полов, стеновых панелей малоэтажных деревянных домов и др. Основными видами связующего при производстве таких ДССтП являются карбамидоформальдегидные и фенолоформальдегидные смолы. Полученные на таких связующих плиты имеют повышенную токсичность за счет выделения из них вредного для человека газа - формальдегида. В то же время основными требованиями к ДССтП при их эксплуатации в таких конструкциях, кроме прочности, атмосферо-, водостойкости, являются пониженная токсичность и биозащищенность.

Наиболее эффективным способом снижения выделения из плит формальдегида является использование в технологии ДССтП химических веществ (акцепторов), взаимодействующих с формальдегидом. В настоящее время для этих целей в производстве используется карбамид. Однако его использование приводит к снижению физико-механических свойств плит.

Для биозащиты ДССтП рекомендован целый ряд эффективных антисептиков и способов их введения в стружечно-клеевую смесь.

Однако для получения малотоксичных и биозащищенных ДСтП не всегда эффективно введение в стружечно-клеевую смесь двух или нескольких химических веществ, одни из которых являются акцепторами формальдегида, а другие антисептиками. Это связано с возможностью химической реакции между несколькими веществами, в результате эффективность действия каждого из них или значительно снижается, или же практически исчезает. Для исключения такого отрицательного эффекта необходимо использовать препараты комплексного действия, обеспечивающие одновременно снижение токсичности и биозащиту ДСтП.

Цель нашей работы состояла в поиске химических препаратов комплексного действия, обладающих одновременно свойствами акцептора формальдегида и антисептика.

При поиске таких препаратов нами прежде всего были исследованы хромомедно-борные препараты, в состав которых входят бихромат натрия, медный купорос, бура и борная кислота, а также пентахлорфенолят натрия (ПХФН). Обоснованность такого выбора состояла в высокой эффективности этих препаратов для биозащиты плит, что было показано нами в ряде работ. Исходя из возможности химического взаимодействия этих препаратов с формальдегидом в ДСтП, указанные препараты были исследованы на предмет взаимодействия их с формальдегидом.

Сначала были проведены исследования с препаратом ХМББ-3324, включающим бихромат натрия, медный купорос, буру и борную кислоту в массовом соотношении 3:3:2:4. Химический анализ показал, что медный купорос в исследуемом растворе практически полностью выпадает в осадок. Борная кислота и бура присутствуют в нем в неионизированном состоянии. Следовательно, эти вещества не могут вступать в химическое соединение с формальдегидом и поэтому комплексное действие хромомедно-борных антисептиков может быть обеспечено только за счет бихромата натрия.

Бихромат натрия в исследуемом растворе присутствует в основном в виде свободных ионов натрия и ионов HCr_2O_7 или HCrO_4 . Как показали поставленные нами опыты, в щелочной и нейтральной средах с формальдегидом бихромат натрия не взаимодействует. Интенсивность полосы поглощения (за реакцией следили спектрометрическим методом) хромат-иона ($\lambda=380$ нм) не изменяется по крайней мере в течение 5 ч. В кислой же среде, для получения ко-

торой достаточно добавить 10-15 мл серной кислоты на 1 л водного раствора, формальдегид интенсивно окисляется.

Было установлено, что в водном растворе при комнатной температуре реакция окисления формальдегида при данном значении рН раствора имеет общий второй и первый порядок по формальдегиду и бихромату натрия. Отсюда следует, что в стадии, определяющей скорость реакции, происходит необратимое взаимодействие молекулы бихромата натрия с молекулой формальдегида.

С целью определения влияния рН раствора на скорость реакции бихромата натрия с формальдегидом были измерены константы скорости реакции при добавлении 15, 10 и 5 мл концентрированной серной кислоты на 1 л раствора.

Как показали полученные данные, с увеличением содержания в растворе кислоты константа скорости реакции формальдегида с бихроматом натрия возрастает.

С целью выявления возможности использования препаратов, основанных на комбинации всех четырех компонентов, для биоа защиты и снижения токсичности плит был исследован 8%-й водный раствор препарата ХМББ-3324. Исследования проводили методом УФ-спектроскопии на приборе «Specord» производства фирмы «Carl Zeiss Jena».

Для снятия УФ-спектров медного купороса 20 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 10 мл H_2SO_4 растворяли в 1 л дистиллированной воды и полученный раствор разбавляли в 10 раз. Для снятия спектров бихромата натрия растворяли в 0,05 н растворе едкого натра. При снятии спектров буры и борной кислоты использовали их 0,1%-е растворы.

Анализ полученных данных показал, что максимальная длина волны для медного купороса (λ_{max}) составляет 760 нм, для бихромата натрия - 278 нм. Спектры поглощения растворов буры и борной кислоты лежат в пределах до 200 нм, а избирательное поглощение этих растворов в данной области отсутствует.

При снятии спектра препарата ХМББ-3324 снимали спектры медного купороса и бихромата натрия в препарате. При снятии спектра медного купороса препарат разводили в 10 раз. Для предотвращения гидролиза в раствор добавляли 10% серной кислоты. Установили, что спектр медного купороса в препарате идентичен спектру стандартного раствора медного купороса.

Электронный архив УГЛТУ

При снятии спектра бихромата натрия в препарате последний разводили в 2500 раз. Установили, что длина волны для бихромата натрия в препарате незначительно отличается от длины волны стандартного раствора бихромата натрия и составляет 260 нм (вместо 278 нм).

Поскольку при приготовлении раствора препарата ХМБВ-3324 идет химическая реакция с образованием нерастворимого гидрата окиси меди, определяли количественное присутствие меди в растворе. Для этого раствор препарата центрифугировали в течение 30 мин. при скорости 900 об/мин и снимали его УФ-спектры после отделения осадка. В результате было установлено, что в растворе находится около 1% меди, а остальная ее часть выпадает в осадок.

Таким образом, в растворе ХМБВ-3324 присутствует практически вся масса кислых хромат и бихромат-ионов, неионизированная борная кислота, а в осадке - гидроокись меди. Следовательно, другие вещества, входящие в препарат, не должны мешать взаимодействию бихромата натрия с формальдегидом. Для выявления химического взаимодействия препарата с древесиной на ИК-спектрофотометре в диапазоне $400-4000 \text{ см}^{-1}$ были сняты спектры трех образцов древесины осины, запрессованных в сухой, прокаленный бромистый калий: не пропитанной раствором (образец № 1); пропитанной раствором и подвергнутой в течение 8 мин. термообработке при температуре 140°C (образец № 2) и 180°C (образец № 3). Для всех трех образцов были получены спектры поглощения. В луч сравнения помещали таблетку бромистого калия.

Результаты показали, что при нанесении водного раствора препарата ХМБВ-3324 на древесину никаких химических изменений не происходит, т.е. древесина с препаратом практически не взаимодействует.

Возможность взаимодействия пентахлорфенолята с формальдегидом определялась спектрометрическим методом. Анион пентахлорфенолята натрия поглощает в УФ-области с $\lambda_{\text{max}} = 320 \text{ нм}$. Для предотвращения гидролиза пентахлорфенолята исследования проводили в 0,01 н водного раствора едкого натра. При этом было установлено, что добавление в 40 мл водного раствора пентахлорфенолята натрия 0,1 мл раствора формальдегида концентрированного оптическую плотность раствора практически не изменяет, т.е. образования метоксильного производного не происходит. При обработке пентахлорфенолятом натрия древесных частиц или при введении

его в смолу возможно подкисление раствора и образование пентахлорфенола. Поэтому при получении плит не исключена возможность связывания формальдегида с пентахлорфенолятом натрия. Взаимодействии хлорфенолята натрия с формальдегидом возможно лишь по гидроксильной группе, поскольку все основные положения в бензольном ядре замещены атомами хлора.

Таким образом, пентохлорфенолят натрия, как и препарат ХМВВ-3324, способен к взаимодействию с формальдегидом.

Для токсикологических и биологических испытаний были изготовлены ДСтП без содержания и с содержанием препаратов ХМВВ-3324 и ПХФН. Токсикологические испытания проводили камерным методом совместно с ВНИИГИНТОКСом (г.Киев) при однократном воздухообмене, различной насыщенности объема воздуха камеры плитами и при температуре 20 и 40°C (применительно к эксплуатации соответственно в северной и средней зонах России). Плотность плит составляла 750 кг/м³, влажность - 8%. Плиты были гидрофобизированы.

Биологические испытания плит (после выдерживания образцов в течение трех месяцев на культуре гриба Кониофора Церебелла) показали, что исследуемые препараты обеспечивают биостойкость плит при содержании в них препаратов 1-2% в зависимости от вида и способа введения их в стружечно-клеевую смесь.

Результаты испытаний физико-механических свойств плит показали, что исследованные препараты отрицательного влияния на свойства ДСтП не оказывают.

Результаты токсикологических испытаний ДСтП на карбамидо-, фенолоформальдегидных связующих показали, что лучшими свойствами обладают плиты на фенолоформальдегидном связующем (смоле марки СФЖ - 3014).

На основании полученных данных Минздравом РФ сделано следующее заключение о возможности использования плит на смоле СФЖ-3014 в жилых помещениях.

Токсикологическим требованиям отвечают следующие биостойкие плиты на смоле СФЖ-3014, насыщенность которыми объема помещения в м²/м³ не превышает указанных ниже в скобках значений:

- без добавки ПХФН и ХМВВ-3324 через 1,5 мес. после изготовления - в северной (1,5) и средней (0,4) зонах;
- без добавки ПХФН и ХМВВ-3324 через 1,5 мес. - в северной (0,4) и через 2,5 мес. - в средней (0,4) зоне;

Электронный архив УГЛТУ

- с добавкой 1,5 и 2,0% ПХФН (при введении его в смолу) через 1,5 мес. - в северной (1,5) и средней (1,5) зонах;

-с добавкой 1,5% ХМБВ-3324 (при нанесении его в порошкообразном виде на стружку) через 1,5 мес.- в северной (1,5) зоне и через 2,5 мес.- в северной (1,5) и средней (1,5) зонах;

-с добавкой 0,5% ХМБВ-3324 (при введении в плиты способом опрыскивания стружки) через 1,5 мес.- в северной (1,5) и средней (0,4) зонах и через 2,5 мес.- в средней (1,5) зоне;

- с добавкой 1,0% ХМБВ-3324 (при введении в плиты способом опрыскивания стружки) через 1,5 мес.- в северной (1,5) и средней (0,4) зонах и через 2,5 мес. - в средней (1,5) зоне;

-с добавкой 1,5 ХМБВ-3324 (при ведении в плиты способом опрыскивания стружки) через 1,5 мес.- в северной (1,5) и средней (1,5) зонах.

Минздрав РФ включил эти плиты в «Перечень полимерных материалов, разрешенных к применению в строительстве».

УДК 674.815 - 41: 613.63

Е.М. Разиньков
(Воронежская государственная
лесотехническая академия)

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ КАРБАМИДО-, ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ РАСТРОВОЙ МИКРОСКОПИИ

В работе приведены результаты исследований применимости различных химических препаратов комплексного действия, снижающих выделение из древесностружечных плит формальдегида и одновременно обеспечивающих биостойкость плит. В качестве таких препаратов можно применять хромо-медноборное соединение ХМБВ - 3324 и пентахлорфенолят натрия. Полученные плиты на фенолоформальдегидном связующем с применением этих препаратов разрешены Минздравом РФ для использования в жилых помещениях.

Синтетические смолы находят широкое применение в деревообработке. Наиболее применяемыми из них являются карбамидоформальдегидные (КФС) и фенолоформальдегидные (ФФС). Эти

смолы в больших объемах (особенно КФС) используются при производстве древесностружечных плит (ДСтП), клееной фанеры и других клееных материалов.

При получении таких материалов процесс отверждения смол проходит в основном при температуре 100–170°C. Химизм процесса отверждения этих смол в настоящее время довольно хорошо изучен. Однако физический процесс отверждения смол практически не изучался. Как показали наши работы, для изучения физического процесса отверждения смол применим метод электронной растровой микроскопии.

Опыты были проведены с использованием электронного растрового микроскопа фирмы «Karl Zeiss Jena» с увеличением до 10 тыс. раз. Процесс отверждения изучался на модельных образцах, представляющих собой отвержденную массу КФС (с отвердителем - хлористым аммонием) или ФФС. Толщина образцов составляла 20-50 мкм. Термообработку образцов проводили в основном применительно к производству ДСтП при температуре 105-170°C продолжительностью до 15 мин. Состояние отвержденной массы смол определялось также на образцах ДСтП.

Предварительные опыты показали, что в действительности не подтверждается существующее представление о монолитности тонких клеевых прослоек в клеевых слоях между древесными частицами в ДСтП или между листами шпона в фанере. Даже при отверждении клеев (связующих - применительно к технологии ДСтП) в компактных условиях в массе связующего образуются микропустоты (пузыри). С учетом этой особенности задачи исследований сводились к установлению:

- характера расположения и величины микропустот при холодном и горячем способах отверждения смол;
- особенности испарения влаги и движения фронта отверждающейся массы при отверждении смол;
- степени подвижности участков отверждаемой массы при усадке смол, а также возможности визуального наблюдения за степенью отверждения различных участков смол;
- отличительных особенностей в процессах отверждения КФС и ФФС;
- конфигурации и механического состояния отвержденной массы смол.

Результаты исследований показали следующее.

В отвержденной массе КФС и ФФС имеются пустоты. Характер расположения и величины микропустот при различных способах отверждения смол различны. При холодном способе отверждения смол пустоты наибольшей величины расположены примерно по концентрической окружности, образуя своеобразную зону пустот. Эта зона располагается несколько ближе к периферии капли связующего. Величина пузырей по своим размерам различная.

При термообработке связующих отверждение их также сопровождается образованием внутри отверждаемой массы пустот, но их распределение в массе связующего отличается от распределения при холодном способе отверждения. Сначала под воздействием температуры испаряется влага с периферии капли. Затем фронт отверждающейся массы движется от периферии к центру капли, “замораживая” при движении в своей массе парогазовые пузырьки. Последние имеют тем большие размеры, чем ближе участок расположен к центру капли. Образующаяся на периферии отверждаемой массы связующего корка (панцирь) мешает выходу парогазовой смеси при последующем отверждении массы. В результате парогазовая смесь устремляется к центру, образуя в этой части капли пустоты больших размеров. При воздействии температуры капля увеличивается в размере. Наиболее значительное увеличение размеров происходит при изменении температуры от 105 до 140°C. Это говорит о том, что отвержденная масса связующего при 105°C, находящаяся на периферии капли и на остальных ее участках, еще имеет подвижность под воздействием на нее более высокой температуры. Даже термообработка связующего, содержащего значительное количество отвердителя (1% к массе смолы) в течение 10 мин. не приводит к завершенности реакции поликонденсации олигомера, молекулы которого имеют еще подвижное состояние. Наши опыты подтверждают известные данные о завершении реакции поликонденсации карбамидоформальдегидных олигомеров, используемых в производстве древесных материалов (в том числе и в производстве ДСтП) при более высоких, чем 150°C, температурах. Термообработка слоя при 170°C даже в течение 15 мин не приводит к заметным изменениям его размеров в сравнении с размерами после отверждения при температуре 140°C в течение 10 мин. Это свидетельствует о том, что в ДСтП, выгруженной из горячего пресса,

процесс доотверждения КФС осуществляется в основном центральном слое. Следовательно, и набор прочности связующего при послепрессовой обработке происходит в основном в этом слое ДСтП. На первых стадиях отверждения отвержденная масса связующего (представляющая собой оболочки парогазовых пузырей) находится как бы в обособленном состоянии. Оболочки этих пузырей почти не соприкасаются друг с другом. На более глубоких стадиях отверждения происходит сближение оболочек соседних пузырей и, в конечном счете они как бы срастаются, образуя пространственную структурно-механическую решетку.

Процесс отверждения ФФС аналогичен процессу отверждения КФС, когда в отверждаемой массе образуются пустоты. Отвержденная масса связующего распределяется в клеевом слое в виде участков различной конфигурации, между которыми парогазовая смесь выходит на периферию. На рис. 1 приведен микроснимок одной из зон участка образца фенолоформальдегидной смолы после его термообработки при 170°C в течение 10 мин, что применимо к условиям горячего прессования ДСтП.

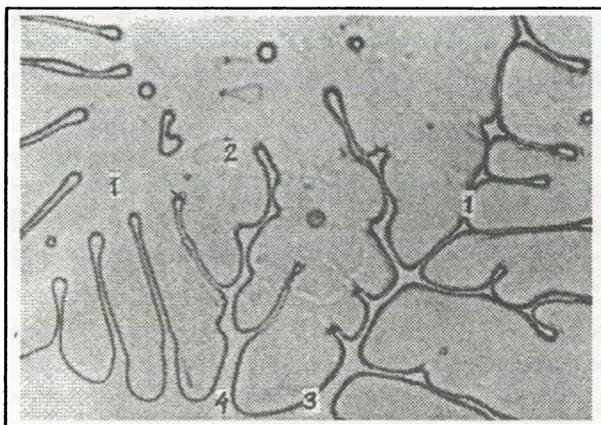


Рис. 1. Зона участка фенолоформальдегидной смолы после термообработки при 170° С в течение 10 мин (увеличение 160 раз): 1- отвержденная масса связующего; 2-парогазовая смесь; 3 - оболочка или корка отвержденной массы; 4-каналы для свободного выхода парогазовой смеси

Отвержденная масса связующего имеет различную степень поликонденсации (см. рис. 1). На периферийных зонах эта масса имеет большую степень поликонденсации, чем во внутренних. Об этом

можно судить по цветовому фону участков. На периферии участка образуется корка отвержденной массы, где степень поликонденсации довольно высокая. Внутри участка сосредоточивается парогазовая смесь, препятствующая глубокой степени отверждения массы связующего. Парогазовая смесь, успевшая выйти наружу из отверждаемой массы до образования корки на периферии зоны, удаляется в окружающую среду. Оставшаяся часть парогазовой смеси остается в отверждаемой массе.

В отличие от процесса отверждения КФС при отверждении ФФС даже при 140°C в течение 10 мин на периферии клеевого слоя не образуется корки (панциря) отвержденной массы. Парогазовая смесь при отверждении массы успевает выходить через образующиеся каналы. Такой панцирь образуется при более высокой температуре при 170°C (см. рис. 1). Периферийная часть отвержденной массы ФФС имеет разрывы большей или меньшей величины. По фотоснимкам цветного изображения участков ФФС можно судить (по цветовой гамме) о глубине процесса отверждения отдельных участков связующего. При 105°C основная масса частично отвержденного олигомера имеет розовый цвет. При 140 и 170°C она приобретает другой цвет. Так, она при термообработке в течение 10 мин при 140°C переходит из розового в темно-желтый. При термообработке в течение 10 мин при 170°C отвержденная масса имеет уже включения темно-коричневого цвета. Эта цветовая гамма еще более сгущается при термообработке образцов в течение 15 мин. Термообработка при 170°C даже в течение 15 мин не приводит отвержденную массу ФФС по глубине отверждения в одинаковое состояние, так как на микроснимках видны участки как с большей глубиной отверждения, так и с меньшей.

Конфигурация отвержденной массы карбамидоформальдегидного связующего имеет форму оболочек парогазовых пузырей, а фенолоформальдегидного - чаще всего форму криволинейных участков, которые в основном сообщаются между собой. Но детальное рассмотрение вида этих участков с большим увеличением показывает, что и в массе ФФС также образуются различные по размерам и форме пузыри. При большом увеличении виден путь движения в клеевом слое парогазовой смеси. При выходе парогазовая смесь иногда разрывает корку или оболочку такого пузыря и продельвает в отверждаемой массе своеобразные каналы, что вызывает образование трещин. При отверждении связующего пузыри сообщаются между собой как отвержденными участками (мостиками), так и через образуемую мембрану (рис. 2).

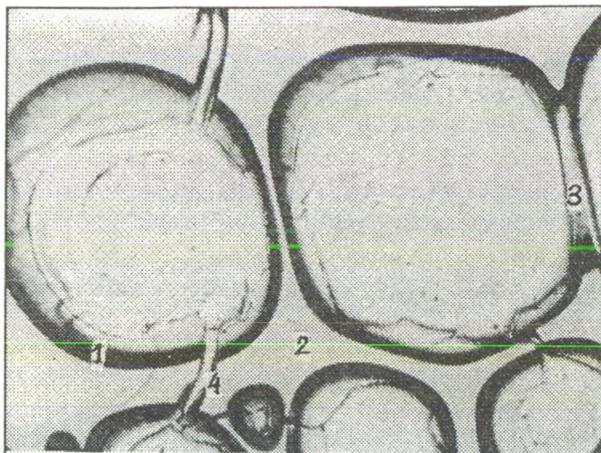


Рис. 2. Участок отвержденной фенолформальдегидной смолы (увеличение 360 раз): 1 - оболочки пузырей; 2 - каналы выхода парогазовой смеси; 3 - мембрана; 4- мостик

Трещины в отверждаемой массе связующего появляются не только за счет каналов, образуемых парогазовой смесью при своем движении, но и, видимо, за счет усадки связующего при его отверждении. Это экспериментально доказывает предположение о возможном разрушении оболочки пузырей парогазовой смесью, заключенной в этих пузырях. В конечном счете участки отвержденной массы связующего при температуре 105–170°C имеют значительные разрушения, которые увеличиваются при повышении температуры и продолжительности обработки образцов при этой температуре. Один из таких участков фенолформальдегидного связующего представлен на микроснимке (рис.3).

Карбамидоформальдегидное связующее в еще большей степени подвергается такому разрушению, чем фенолформальдегидное из-за более низкой термостойкости последнего.

Микроскопические исследования образцов древесностружечных плит показали, что и в модельных образцах, и в ДСтП отвержденная масса связующего имеет пористую структуру, в большинстве мест с большим количеством трещин.

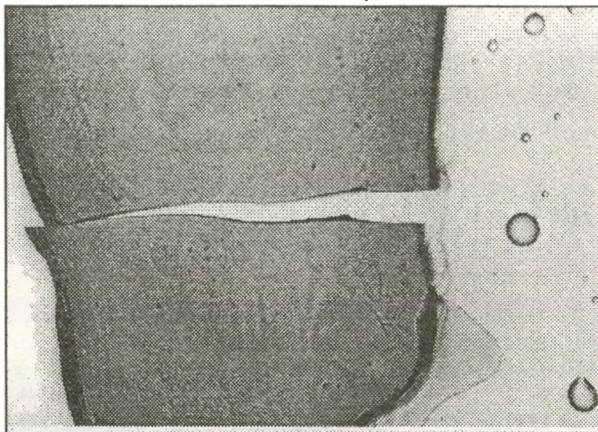


Рис. 3. Разрушенный участок фенолоформальдегидной смолы (увеличение 140 раз)

Выводы

1. Процесс отверждения карбамидо-, фенолоформальдегидных смол сопровождается образованием в отверждающейся массе парогазовых пузырей. В результате отвержденный слой толщиной 20-50 мкм находится не в монолитном, а в пористом состоянии с большим количеством трещин.

2. Примененный для исследования процесса отверждения смол метод электронной растровой микроскопии впервые позволил установить характер расположения и величины микропустот, особенности движения фронта отверждающейся массы смол, возможность визуального наблюдения за степенью отверждения смол, состояние отвержденной массы смол и др., что является важным при изучении процесса структурообразования различных клеевых материалов и плит.

Е. М. Разиньков
(Воронежская государственная
лесотехническая академия)

ОПТИМИЗАЦИОННАЯ МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ ЗАДАННОЙ ПРОЧНОСТИ

Приведена оптимизационная математическая модель процесса получения древесностружечных плит заданной потребителем прочности, позволяющая не только прогнозировать прочность плит по технологическим параметрам их изготовления, но и производить аналитические расчеты для повышения эффективности производства плит.

Модель включает в себя целую гамму основных технологических параметров, участвующих в процессе формирования прочностных свойств плит.

Оптимизационная задача решена с учетом не только получения плит заведомо заданной или максимально возможной прочности, но и с наименьшими материальными затратами. На конкретном примере показана эффективность использования на практике разработанной модели.

Целью работы являлась разработка оптимизационной математической модели процесса получения древесностружечных плит (ДСтП) заведомо заданной потребителем (или ГОСТ) прочности с наименьшими материальными затратами. Для этого одновременно должны быть решены две задачи. Одна математическая модель должна решать задачу оптимизации процесса получения максимальной или заведомо заданной прочности ДСтП, а другая - решать задачу минимизации себестоимости сырья и материалов на производство плит.

Математическая модель, определяющая прочность ДСтП, включает в себя четыре главных фактора

$$\sigma_p = F(\sigma_d, \sigma_c, \delta_k, S_k), \quad (1)$$

где σ_p - предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты, МПа;

σ_d - когезионная прочность древесных частиц, МПа;

Электронный архив УГЛТУ

σ_c - когезионная прочность отвержденной массы связующего, МПа;

δ_k - толщина клеевого слоя между древесными частицами в плите, мкм;

S_k - площадь контакта древесных частиц по слою связующего, %.

Каждый из этих главных факторов зависит от своих параметров, так что модель 1 включает в себя 14 основных параметров.

W_c и ρ_d - соответственно влажность (в %) и плотность древесного сырья, из которого изготовлены древесные частицы (в кг/м³);

l_c , b_c и h_c - геометрические размеры древесных частиц (соответственно длина, ширина и толщина), мм;

δ_n , ρ_n и W_n - соответственно толщина (в мм), плотность (в кг/м³) и влажность готовой плиты (в %);

C и C_o - соответственно содержание в плите смолы и отвердителя, %;

$S_{осм}$ - площадь покрытия древесных частиц связующим, %;

t_n , P_n и τ_n - соответственно температура (в °С), давление (в МПа) и продолжительность прессования плиты (в мин).

Математическая модель, определяющая себестоимость производства плит, р/м² ДСтП, в общем виде выглядит как

$$W = F(\delta_n, \rho_n, W_n, C_o, C, W_c, K_c, \rho_d, q_1, q_2, q_3), \quad (2)$$

где K_c - концентрация связующего, %;

q_1 - цена древесного сырья, р/м³;

q_2, q_3 - соответственно цена смолы, отвердителя (или других спецдобавок), р/кг.

Поиск математических моделей в развернутом и явном виде был осуществлен нами с привлечением различных методов физико-химического анализа (растровой электронной микроскопии, ртутной пористометрии, ИК-спектроскопии и др.). Эти модели довольно сложны и приведены в работе.

Разицьков Е.М. Основы процесса структурообразования древесностружечных плит. Воронеж: ВГУ, 1991. 190 с.

Электронный архив УГЛТУ

Для удобства представления искомой математической модели процесса получения ДСтП заданной прочности были введены следующие обозначения:

$$f_1(x') = \sigma_d; \quad f_2(x') = \sigma_c; \quad f_3(x') = \delta_k; \quad f_4(x') = S_k.$$

Тогда оптимизационную математическую модель можно представить в общем виде как

$$Z_1 = \max_{x' \in \Omega} 3(\{f_i(x')\}_{i \in M}), \quad (3)$$

где $x' = (x'_1, x'_2, \dots, x'_{n_1})^T$ - вектор независимых переменных

$$\Omega = \{L'_j \leq x'_j \leq U'_j; j \in N_1\},$$

$\Omega \subset R^{n_1}$, R^{n_1} - n_1 -мерное евклидово пространство;

Ω - множество допустимых значений переменных;

L'_j, U'_j - нижняя и верхняя границы переменных x'_j , $j \in N_1$.

При этом количество обобщенных факторов $M = \{1, \dots, 4\}$, а общее количество переменных факторов в модели - 14. $N_1 = \{1, 2, \dots, n_1\}$.

В качестве независимых переменных, определяющих решение задачи оптимизации, выбраны вышеперечисленные факторы, входящие в модель 1, которые обозначим символами:

$$\begin{array}{llllll} x'_1 = \rho_d; & x'_2 = l_c; & x'_3 = h_c; & x'_4 = W_c; & x'_5 = \tau_n; & x'_6 = C_o; \\ x'_7 = \rho_n; & x'_8 = C; & x'_9 = W_n; & x'_{10} = b_c; & x'_{11} = P_n; & x'_{12} = t_n; \\ x'_{13} = S_{осм}; & x'_{14} = \delta_n. & & & & \end{array}$$

Другая оптимизационная математическая модель предусматривает условие минимизации себестоимости сырья и материалов на 1 м^2 ДСтП:

$$Z_2 = \min_{x'' \in G} F(Q, x''), \quad (4)$$

где

$$Q = \{q_1, q_2, q_3\};$$

$$X_2 = \{x''_1, x''_2, \dots, x''_{n_2}\};$$

$$N_2 = \{1, 2, \dots, n_2\};$$

$$G = \{H(x'') \geq \sigma_{скл}, L''_j \leq x''_j \leq U''_j; j \in N_2\},$$

$G \subset R^{n_2}$, R^{n_2} - n_2 -мерное евклидово пространство;

G - множество допустимых значений переменных;

$\sigma_{скл}(\sigma_p)$ - заданная прочность ДСтП;

L''_j, U''_j - соответственно верхняя и нижняя границы переменных;

менных;

$H(x'')$ - функция, определяющая прочность ДСтП.

Электронный архив УГЛТУ

Независимыми переменными в данной модели выбраны факторы, входящие в модель 2:

$$\begin{aligned} x_1'' &= \rho_d; & x_2'' &= C; & x_3'' &= C_o; & x_4'' &= \delta_n; \\ x_5'' &= \rho_n; & x_6'' &= W_n; & x_7'' &= W_c. \end{aligned}$$

Приведенная выше постановка задачи является частным случаем общей постановки задачи математического программирования вида

$$\begin{aligned} F: D(F) &\rightarrow R \\ D(F) &\supseteq S, \\ D(F) &\neq \emptyset. \end{aligned}$$

Требуется найти

$$\begin{aligned} \alpha &= \inf_{x \in S} F(x), \\ S^\circ &= \{x \in S : F(x) = \alpha\}, \end{aligned}$$

где α, R - скаляры;

\emptyset - пустое множество;

S - допустимое множество (допустимая область);

$x \in S$ - допустимое решение задачи;

S° - множество оптимальных решений задачи.

Оптимизационную математическую модель прочности ДСтП в явном виде можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned} Z_1 &= \max_{x' \in \Omega} \{\varphi_1(x')\varphi_2(x')\varphi_3(x')\}, \\ \Omega &= \{L'_j \leq x'_j \leq U'_j : j \in N_1\}, \\ N_1 &= \{1, 2, \dots, 14\}; \end{aligned} \tag{5}$$

где

Граничные значения переменных выбраны следующие:

$L'_j = 480; 5; 0,25; 39; 2,3; 0,2; 500; 10; 5; 2; 2; 150; 40; 13.$

$U'_j = 660; 70; 1,0; 98; 11; 2; 800; 12,4; 12; 12; 3,3; 200; 60; 20.$

При этом в развернутой модели 1

$$\varphi_1(x') = \gamma_1 + \gamma_2 f_1(x') + \gamma_3 f_2(x') + \gamma_4 f_1(x') f_2(x'); \tag{6}$$

$$\varphi_2(x') = \gamma_5 f_3^2(x') + \gamma_6 f_3(x') + \gamma_7; \tag{7}$$

$$\varphi_3(x') = f_4(x') / 100, \tag{8}$$

где $\gamma_1, \dots, \gamma_6$ - константы.

С учетом принятых обозначений зависимости в модели 1 примут вид

$$\begin{aligned} \sigma_d = f_1(x') &= c_1 x'_1 (c_2 (x'_2)^2 + c_3 x'_2 + c_4 (x'_3)^2 + c_5 x'_3 + c_6) \times \\ &\times (c_7 (x'_4)^2 + c_8 x'_4 + c_9); \end{aligned} \tag{9}$$

$$\sigma_c = f_2(x') = [c_{10}(x'_5 - c_{11}x'_{14}) + c_{12}](c_{13}(x'_6)^2 + c_{14}x'_6 + c_{15}); \quad (10)$$

$$\delta_k = f_3(x') = \frac{\left[x'_3 \frac{x'_8 x'_7}{100} \left(1 - \frac{x'_8}{100 + x'_8 + x'_9} \right) - \frac{\rho_{cc} f_{31}(x')}{100} \right]}{\rho_{cc} x'_{13}} 10^5; \quad (11)$$

$$S_k = f_4(x') = c_{22} x'_5 x'_{11} x'_{12} \left(10 x'_{11} - \frac{c_{23}}{x_{11}} - c_{24} \right) \left(x'_5 - \frac{c_{25}}{x'_5} - c_{26} \right) \left(x'_{12} + \frac{c_{27}}{x_{12}} + c_{28} \right). \quad (12)$$

Объем межстружечного пространства V_{nc} , %, определится следующей формулой:

$$V_{nc} = f_5(x') = 100 \left(1 - \frac{x'_7 - \frac{x'_7 x'_8}{100 + x'_8 + x'_9}}{\rho_{льв}} \right) - 100 \left(1 - \frac{x'_7}{\rho_{льв} + \frac{\rho_{cc} x'_8}{100}} \right) + f_{31}(x'). \quad (13)$$

Площадь межстружечного пространства $\Pi_{мп}$, %, определится следующей формулой:

$$\Pi_{мп} = f_{31}(x') = c_{16} + c_{17}x'_7 + c_{18}x'_2 + c_{19}x'_{10} + c_{20}x'_3 + c_{21}(x'_1). \quad (14)$$

Константы имеют следующие значения:

В формулах (6-8):

$$\gamma_1=0,421; \quad \gamma_2=0,2795; \quad \gamma_3=0,00431; \quad \gamma_4=0,00253; \quad \gamma_5=-3,3459 \cdot 10^{-4}; \\ \gamma_6=0,0135; \quad \gamma_7=0,9959;$$

ρ_{cc} - плотность отвержденного связующего, кг/м³ (1525);

$\rho_{дв}$ - плотность древесинного вещества, кг/м³ (1530).

В формулах (9-13):

$$c_1 = 20,833 \cdot 10^{-4}; \quad c_2 = -4,40926 \cdot 10^{-4}; \quad c_3 = 0,019731; \quad c_4 = 20,91; \quad c_5 = 1,32; \\ c_6 = 0,99; \quad c_7 = -6,719 \cdot 10^{-5}; \quad c_8 = 0,01137; \quad c_9 = 0,6715; \quad c_{10} = 0,12; \quad c_{11} = 0,1213; \\ c_{12} = 0,43; \quad c_{13} = -4,334; \quad c_{14} = 13,4; \quad c_{15} = -0,917; \quad c_{16} = 1,864; \quad c_{17} = 0,004512; \\ c_{18} = 0,00996; \quad c_{19} = 0,0312; \quad c_{20} = 1,652; \quad c_{21} = 0,00508; \quad c_{22} = 34,8 \cdot 10^{-10}; \\ c_{23} = 57,7; \quad c_{24} = 40,2; \quad c_{25} = 190; \quad c_{26} = 42,4; \quad c_{27} = 2 \cdot 10^5; \quad c_{28} = 780,5.$$

Оптимизационная математическая модель минимизации себестоимости ДСтП в явном виде может быть описана как

$$Z_2 = \min_{x' \in G} [\Psi_1(x') / \Psi_2(x')] \Psi_3(x');$$

$$\Psi_1(x') = 10^{-3} x'_1 x'_2;$$

$$\Psi_2(x^n) = 100 + x_3^n + x_4^n + x_5^n;$$

$$\Psi_3(x^n) = \frac{q_1}{x_6^n} (100 + x_7^n) + 1,515q_2x_3^n + q_3x_4^n;$$

$$G = \{h(x^n) = 0, L_j^n \leq x_j^n \leq U_j^n : j \in N_2\}.$$

При этом граничные пределы переменных следующие:

$$L_j^n = 480; 0,2; 10; 13; 500; 5; 37,$$

$$U_j^n = 660; 2,0; 12,4; 20; 800; 12; 98,$$

$$N_2 = \{1, 2, \dots, 7\}.$$

В основу алгоритма задачи оптимизации прочности ДСтП положен вариант метода приведенного градиента, основанного на методах сопряженных направлений и методе условного градиента (метод Флетчера).

Алгоритм Флетчера решает задачу вида:

$$\min\{F(x) \mid A(j) \leq x(j) \leq B(j); j=1, \dots, N\},$$

где $F(x)$ - дифференцируемая функция;

N - количество переменных;

$A(j), B(j)$ - соответственно нижняя и верхняя границы переменных.

Производные от целевой функции

$$Z = -\varphi_1(x)\psi(x) \rightarrow \min,$$

где $\psi(x) = \varphi_2(x)\varphi_3(x)$,

имеют вид

$$\frac{\partial Z}{\partial x_j} = -\frac{\partial \varphi_1(x)}{\partial x_j} \psi(x) - \varphi_1(x) \frac{\partial \psi}{\partial x_j}, j = 1 \dots n;$$

$$\frac{\partial \psi(x)}{\partial x_j} = \frac{\partial \varphi_2(x)}{\partial x_j} \varphi_3(x) + \frac{\partial \varphi_3(x)}{\partial x_j} \varphi_2(x), j = 1 \dots n;$$

где $\varphi_1(x) = \gamma_1 + \gamma_2 f_1(x) + \gamma_3 f_2(x) + \gamma_4 f_1(x) f_2(x)$;

$$\varphi_2(x) = \gamma_5 f_3^2(x) + \gamma_6 f_3(x) + \gamma_7;$$

$$\varphi_3(x) = f_4(x) / 100;$$

$$\frac{\partial \varphi_1(x)}{\partial x_j} = \gamma_2 \frac{\partial f_1(x)}{\partial x_j} + \gamma_3 \frac{\partial f_2(x)}{\partial x_j} + \gamma_4 \left[\frac{\partial f_1(x)}{\partial x_j} f_2(x) + f_1(x) \frac{\partial f_2(x)}{\partial x_j} \right], \quad j=1 \dots n;$$

$$\frac{\partial \varphi_2(x)}{\partial x_j} = 2\gamma_5 f_3(x) \frac{\partial f_3(x)}{\partial x_j} + \gamma_6 \frac{\partial f_3(x)}{\partial x_j}, \quad j=1 \dots n;$$

$$\frac{\partial \varphi_j(x)}{\partial x_j} = \frac{1}{100} \frac{\partial f_j(x)}{\partial x_j}, \quad j=1 \dots n.$$

В качестве примера эффективности использования разработанной оптимизационной модели приведем результаты расчетов по повышению эффективности производства плит за счет использования в них мелких отходов производства. Повышение эффективности производства древесностружечных плит можно обеспечить за счет использования в ДСтП доли опилок, шлифовальной пыли, являющихся отходами деревообработки. Известно, что добавление во внутренний слой ДСтП мелких частиц до 20-30% оказывает положительное влияние на основной прочностной показатель плит – предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти (σ_p). Однако методов расчета для обоснования допустимого количества мелких древесных частиц в ДСтП пока нет.

Мы исходим из того, что добавление мелких частиц в кондиционные способствует большему заполнению в ДСтП межстружечного пространства, которое повышает площадь контакта древесных частиц. С увеличением площади контакта частиц растет прочность их склеивания ($\sigma_{скл}$), что повышает σ_p . Поэтому для получения (σ_p^{max}) необходимо найти оптимальный для этой цели объем межстружечного пространства ($\Pi_{МП}^*$).

Разработанная нами ранее оптимизационная математическая модель процесса получения ДСтП заданной прочности позволяет определить искомую величину $\Pi_{МП}^*$. Величина $\Pi_{МП}$ входит в формулу для определения толщины клеевого слоя в ДСтП (δ_k^*). Нами установлено, что для получения σ_p^{max} оптимальная величина толщины клеевого (δ_k^*) должна быть равна 20 мкм. Следовательно, для получения $\Pi_{МП}^*$ необходимо соблюдение условий: $\delta_k=20$ мкм и $\sigma_p=\sigma_p^{max}$.

Из разработанной нами и развернутой математической модели следует:

$$\Pi_{МП} = v_{\kappa} - 100 \left(1 - \frac{\rho_{\kappa} - \frac{C \rho_{\kappa}}{100 + C + W_{\kappa}}}{\rho} \right) + 100 \left(1 - \frac{\rho_{\kappa}}{\rho + \frac{C}{100} \rho_{\kappa}} \right); \quad (15)$$

$$v_{nc} = \frac{10^{-3} \left[\frac{h_c C^2 \rho_{ni}}{100(100 + W_n + C)} 10^5 + h_c C \rho_{ni} 10^3 - \delta_k \rho_{oc} S_{ост} \right]}{\rho_{oc} h_c} \quad (16)$$

Подставляя величину v_{nc} в формулу (15) и принимая $\delta_k = 20$ мкм, получим оптимальное значение $\Pi_{МП}$:

$$\Pi_{МП}^* = \frac{10^{-3} \left[\frac{h_c C^2 \rho_{ni}}{100(100 + W_n + C)} 10^5 + h_c C \rho_{ni} 10^3 - 20 \rho_{oc} S_{ост} \right]}{\rho_{oc} h_c} - 100 \left(1 - \frac{\rho_{ni} - \frac{C \rho_{ni}}{100 + W_n + C}}{\rho} \right) + 100 \left(1 - \frac{\rho_{ni}}{\rho + \frac{C}{100} \rho_{oc}} \right) \quad (17)$$

В этих формулах приняты следующие обозначения:

$\Pi_{МП}$ – объем межстружечного пространства, %;

V_{nc} – объем пор древесных частиц, заполненных связующим, %;

ρ_{ni} – плотность слоя ДСтП, по которому происходит разрушение при определении σ_p , кг/м³;

C – содержание сухого связующего в ДСтП, % к массе абс. сух. стружки;

W_n – влажность готовой ДСтП, %;

ρ – плотность древесного вещества, кг/м³;

ρ_{oc} – плотность отвержденного связующего, кг/м³;

h_c – толщина стружки, мм;

$S_{ост}$ – площадь осмоления стружки, %.

Величина $\Pi_{МП}$ сама определяется функцией ряда факторов:

$$\Pi_{МП} = f(\rho_n, \rho_d, l_c, b_c, h_c),$$

где ρ_d – плотность древесины, используемой для изготовления стружки, кг/м³; l_c и b_c – соответственно длина и ширина стружки, мм.

Проведем краткий анализ этой функции. Изменение плотности центрального слоя ДСтП (ρ_{ni}) существенно влияет на величину $\Pi_{МП}$. Так, например, при снижении или увеличении ρ_{ni} с 600 кг/м³ всего на 30 кг/м³ для плит из крупноразмерной стружки величина $\Pi_{МП}$

соответственно увеличивается или уменьшается на 0,136%, в то время как для ДСтП из игольчатой стружки величина $P_{МП}$ в среднем составляет 2,5-3,0%. Изменение плотности древесного сырья, используемого для изготовления древесных частиц (ρ_d) также влияет на величину $P_{МП}$. Так, изменение ρ_d , например, с 480 до 510 кг/м³ приводит к увеличению $P_{МП}$ на 0,152%. Из геометрических размеров древесных частиц наибольшую значимость на снижение величины $P_{МП}$ имеет толщина частиц. Так, например, уменьшение длины частиц в два раза (с 20 до 10 мм) снижает величину $P_{МП}$ лишь на 0,0996%, в то время как суммарная величина $P_{МП}$ составляет около 3%. Уменьшение ширины частиц также в два раза (например, с 4 до 2 мм) сокращает величину $P_{МП}$ всего на 0,0624%. Снижение толщины частиц всего на 0,1 мм (с 0,6 до 0,5) приводит к уменьшению величины $P_{МП}$ на 0,156%.

Нами были проведены экспериментальные исследования с целью получения ДСтП повышенной прочности за счет варьирования технологическими факторами для получения $P_{МП}^*$. ДСтП были изготовлены из крупноразмерных древесных частиц со следующими значениями факторов:

$\rho_d=504$ кг/м³; $W_c=72\%$; $C=11\%$; $C_o=1\%$; $W_{см}=11,6\%$; $\delta_n=16$ мм;
 $\rho_n=730$ кг/м³; $t_n=174^\circ\text{C}$; $P_n=2,6$ МПа; $t_n=5,5$ мин; $W_n=7,3\%$;
 $\rho_{пi}=602$ кг/м³; $S_{ост}=44\%$; $\rho_{oc}=1525$ кг/м³; $h_c=0,62$ мм; $l_c=48$ мм;
 $b_c=8$ мм,

где W_c – влажность древесного сырья, %; C_o – содержание отвердителя в рабочем растворе смолы, %; $W_{см}$ – влажность стружечко-клеевой смеси, %; δ_n – толщина ДСтП, мм; t_n , P_n и t_n – соответственно температура, давление и продолжительность прессования ДСтП; ρ_n – общая плотность ДСтП, кг/м³.

При этих значениях факторов и при $\delta_n^*=20$ мкм величина $v_{пс}=3,257\%$, а $P_{МП}^*=3,487\%$.

С целью использования отходов мы пошли по пути заполнения межстружечного пространства внутреннего слоя ДСтП за счет замены 35% стружки указанных выше размеров опилками и шлифовальной пылью. В результате этого при тех же

режимах изготовления плотность центрального слоя ДСтП увеличилась до 708 кг/м^3 . Если в среднем длина, ширина и толщина мелких частиц были равными 1 мм, то средние размеры частиц во внутреннем слое ДСтП будут равны, в мм: длина – 33,3, ширина – 5,7 и толщина – 0,75. При этих значениях факторов расчетное значение величины $\Pi_{МП}$ составило 3,491 и было близко к оптимальному значению (3,487%).

Испытывали прочность ДСтП при растяжении перпендикулярно пласти. Результаты показали, что ДСтП, не содержащее в своем внутреннем слое мелких частиц, имели прочность 0,58 МПа, а ДСтП, содержащие в этом слое мелкие частицы, – 0,57 МПа, т. е. разница всего лишь 0,01 МПа (или 1,7%).

Таким образом, несмотря на то, что во внутреннем слое ДСтП находилось 35% опилок и шлифовальной пыли, все же прочность этих ДСтП практически сохранилась на уровне ДСтП, в которых в этом слое использовались специальные резаные крупноразмерные частицы. Это было обеспечено за счет получения в ДСтП величины межстружечного пространства, близкой к оптимальному значению.

Полученный результат не только подтверждает известные данные о положительном влиянии мелких частиц во внутреннем слое ДСтП на прочность при растяжении перпендикулярно пласти, но и дает теоретическое обоснование и необходимые расчеты использования в ДСтП таких частиц. Таким образом, с помощью разработанной оптимизационной математической модели можно производить ряд аналитических расчетов по получению древесностружечных плит заведомо заданной потребителем прочности с наименьшими материальными затратами.

В.Г. Дедюхин, Н.М. Мужин
(Уральская государственная лесотехническая академия)

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕКУЧЕСТИ ДРЕВЕСНОЙ ПРЕСС-МАССЫ БЕЗ ДОБАВЛЕНИЯ СВЯЗУЮЩЕГО

Исследована текучесть пресс-материалов (древесные частицы из отходов деревообработки и шлифовальной пыли без добавления связующих) методом Рашига и методом деформирования образца-диска между плоскопараллельными плитами. Показано, что текучесть этих материалов существенно зависит от влажности пресс-композиции и давления прессования. Предложены режимы прессования образцов Рашига и образцов-дисков из этих материалов.

Пресс-масса ДП-ВС [1] (мелкие древесные частицы без добавления связующих), предназначенная для прессования деталей в закрытых пресс-формах, должна, как и любой пресс-материал, характеризоваться показателем технологического свойства – текучестью. Однако в литературе [2,3] эти данные отсутствуют.

Исследовались мелкие отходы деревообрабатывающих производств (ОД) следующего гранулометрического состава: 2...1,3 – 8%; 1,3...0,4 – 85%; <0,4 – 7%, а также шлифовальная пыль фанеры из березы (ШП-Ф) и шлифовальная пыль ДСтП (ШП-ДСтП).

Исследования текучести проводились как по методу Рашига (ГОСТ 5689-79), так и по методу деформирования образца-диска между плоскопараллельными плитами (текучесть по диску) [4,5]. Последний метод был применен при определении текучести масс древесных прессовочных по ГОСТ 11368-79, действовавшему до 1989 г.

Поскольку древесный пластик без добавления связующего (ДП-ВС) обладает низкой текучестью, то из него прессуют изделия плоскопрофильной формы, ближе похожие на диск, чем на образец Рашига. Следовательно, и текучесть предпочтительнее определять по диску, чем по образцу Рашига. Кроме того, определение текучести по диску позволяет одновременно рассчитать такой важный технологический показатель, как предел текучести – сопротивление сдвигу при течении пресс-материала. Знание этого показателя дает возможность рассчитать усилие прессования изделия любой формы [6].

Электронный архив УГЛТУ

Условия прессования образцов Рашига из некоторых пресс-материалов приведены в табл. 1, а текучесть по Рашигу и диску, а также расчет предела текучести по [6] - в табл. 2.

Таблица 1

Показатель	Режимы прессования образцов Рашига						
	Класс пресс-материалов и нормативы						
	Фенопласты ГОСТ5689-79		Аминопласты ГОСТ9359-73		МДП (ГОСТ 11368-89)		ДП- БС
Все марки кроме У5	У5	Все марки кроме Е ₁	Е ₁	Все марки	[7]		
Масса образца, г	7,5	10	7,5	15	10	7,5	10
Давление прессования, МПа	30	45	30	50	60	30	45*
Температура прессования, °С	150	170	143...165	150	150	150	180*

*- обоснование см. ниже.

Таблица 2

Метод испытаний	Текучесть пресс-материалов								
	Фенопласты		Аминопласты		МДП**				ДП- БС
	О 3 - 0	У 1 -	А ₁ ,	В ₁ ,	М Д П	М Д П	М Д П	М Д П	
По Рашигу, мм	90... ...190	40... ..140	70... ..160	120... ...190	35.. ..60	30.. ..90	35.. ..55	40.. ..60	25... ...35
По диску, мм	109.. ...125	85... ...102	-	112... ...130*	90.. ..100	95.. ..125	>105	>105	80... ..95***
Предел текучести, МПа	0,08.. ...0,15	0,20.. ..0,48*	-	0,065.. ..0,136*	0,681,0	0,23... ...0,86	<0,54	<0,54	1,02.. ..2,29

* Данные по [6] (усилие прессования диска 50 кН).

**Текучесть по Рашигу (ГОСТ11368-89), текучесть по диску при усилии прессования 150 кН (ГОСТ11368-79).

***Текучесть определена при усилии прессования 175 кН (обоснование см. ниже).

Зависимость текучести от гранулометрического состава ДП-БС. Исследована текучесть по диску древесной пресс-массы трех партий из различных фракций: 1 - 5...2 мм; 2 - 2...1,3 мм; 3 - менее 2 мм по режимам, указанным в табл. 1. Кроме того определена текучесть ШП-Ф и ШП-ДСтII. Из полученных данных следует, что текучесть по диску

ДП-БС в зависимости от фракционного состава в указанном диапазоне изменяется незначительно. Так, фракция 1 имела среднее значение текучести 84,1 мм, фракция 2 – 88,2 мм и фракция 3 – 83,1 мм. Шлифовальная пыль фанеры имела текучесть 87,8 мм, а ШП-ДСтП 93,2 мм.

Текучесть по Рашигу пресс-массы из отходов деревообработки (ОД) фракционного состава, указанного выше, при влажности 20% и температуре 200° составила 36 мм, а ШП-Ф при тех же условиях испытания – 26 мм.

Зависимость текучести ДП-БС от влажности пресс-материала. Влага в пресс-материале оказывает пластифицирующее влияние на древесные частицы, уменьшает коэффициент внутреннего трения. С увеличением влажности коэффициент трения уменьшается [8]. Чем больше влажность, тем сильнее размягчается древесина и ниже температура плавления ее компонентов [9].

На рис. 1 показана зависимость текучести ДП-БС от влажности. Из приведенной зависимости следует, что с увеличением влажности пресс-массы до 20% текучесть по диску возрастает, а далее (до 26%) практически остается постоянной, равной 95 мм. Текучесть по Рашигу с увеличением влажности также возрастает.

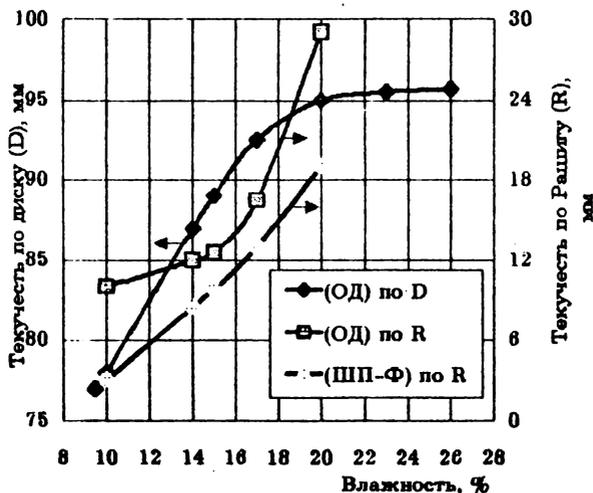


Рис. 1. Зависимость текучести ДП-БС из (ОД) и (ШП-Ф) от влажности пресс-массы

Зависимость текучести ДП-БС от давления прессования.

С увеличением давления прессования значения показателей текучести возрастают. Однако высокое давление прессования изделий приводит к нерациональным затратам энергии. Поэтому необходимо выбирать оптимальное давление для прессования образцов при определении текучести данного пресс-материала.

Текучесть по Рашигу с влажностью более 20% не исследовалась, поскольку рекомендуемая влажность при прессовании изделий из условия получения высокой прочности находится в пределах 12...18% [2].

На рис. 2 показана зависимость текучести от давления прессования образцов Рашига и усилия прессования для образцов-дисков.

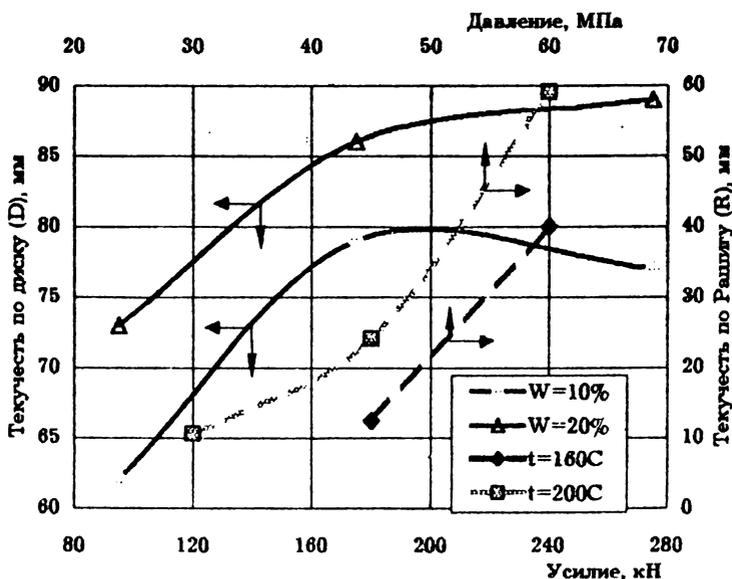


Рис. 2. Зависимость текучести ДП-БС из (ОД) от усилия (D) и давления (R) прессования

Из полученных данных следует, что с увеличением усилия прессования дисков до 175 кН показатель текучести (приведенный диаметр) резко увеличивается, далее рост текучести незначителен, а при влажности 10% даже происходит ее снижение.

Для определения текучести по диску принимаем усилие прессования равным 175 кН (см. табл. 2).

Электронный архив УГЛТУ

Из приведенной зависимости (см. рис. 2) следует, что текучесть по Рашигу с увеличением давления возрастает. Поскольку большинство авторов рекомендуют прессовать изделия из древесной массы без связующих в закрытых пресс-формах при давлениях 35...45 МПа, то для прессования образцов Рашига следует принять давление, близкое к этим. Принимаем давление прессования образцов Рашига равным 45 МПа (см. табл. 1).

Методом планирования эксперимента и регрессионного анализа с применением пакетов прикладных программ "Microsoft Excel" и "STATISTICA" исследована зависимость текучести по Рашигу от температуры прессования (X) и влажности пресс-масс (Y) на основе отходов деревообработки (ОД) с гранулометрическим составом, указанным выше, и ШП-Ф.

Получены следующие уравнения регрессии (в натуральных значениях параметров оптимизации):

$$Z(\text{од}) = 220 - 2,0 \cdot X - 8,1 \cdot Y + 0,3 \cdot Y^2; \quad (1)$$

$$Z(\text{шп-ф}) = 120 - 1,3 \cdot X - 3,2 \cdot Y. \quad (2)$$

На рис. 3. представлена графическая зависимость текучести по Рашигу от температуры прессования и влажности пресс-массы для ДП-БС из ОД (1).

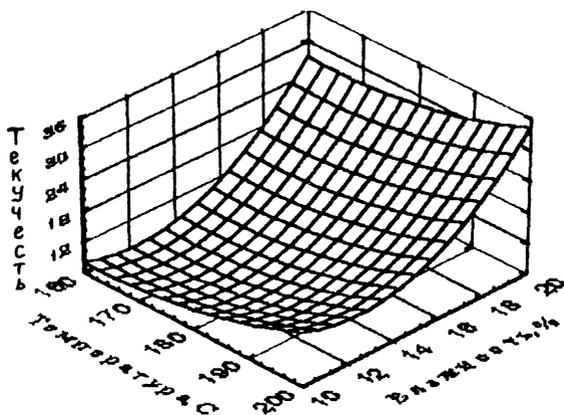


Рис. 3. Зависимость текучести по Рашигу ДП-БС от температуры прессования (X) и влажности (Y) пресс-массы (ОД)

1. Дедюхин В.Г., Мухин Н.М. Получение изделий из экологически чистого пластика без добавления связующего. Екатеринбург: ЦНТИ, 1998. 4 с. Информ. листок № 58-98.
2. Минин А.Н. Технология пьезотермопластиков. М.: Лесн. пром-сть, 1965. 296 с.
3. Плитные материалы и изделия из древесины и других одревеневших растительных остатков без добавления связующего/ Под ред. В.Н. Петри. М.: Лесн. пром-сть, 1976. 360 с.
4. Дедюхин В.Г., Исаков Е.И., Козырев В.И. Текучесть стекловолоконистых пресс-материалов// Пласт. массы. 1972. № 4. С. 65-67.
5. Дедюхин В.Г., Ставров В.П. Прессованные стеклопластики. М.: Химия, 1976. 272 с.
6. Ставров В.П., Дедюхин В.Г., Соколов А.Д. Технологические испытания реактопластов. М.: Химия, 1981. 248 с.
7. Древесные композиционные материалы: Справочник/ Вигдорович А.И., Сагалаев Г.В., Поздняков А.А. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Машиностроение, 1991. 240 с.
8. Доронин Ю.Г., Мирошниченко С.Н., Шулепов И.А. Древесные пресс-массы (технология производства, применение). М.: Лесн. пром-сть, 1980. 112 с.
9. Щербаков А.С., Гамова И.А., Мельникова Л.В. Технология древесных композиционных материалов. М.: Экология, 1992. 192 с.

Н.М. Мухин, В.Г. Дедюхин, Т. Л. Воробьева
(Уральская государственная лесотехническая академия)

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И ТЕПЛОВЫХ РЕЖИМОВ ОБРАЗОВАНИЯ ДРЕВЕСНОГО ПЛАСТИКА БЕЗ ДОБАВЛЕНИЯ СВЯЗУЮЩЕГО (ДП-БС)

Исследована кинетика образования древесного пластика ДП-БС (древесные частицы из отходов деревообработки без добавления связующих) по методу деформирования образца-диска между плоскопараллельными плитами. Показано, что процесс образования пластика протекает в две стадии и завершается за 10-12 мин. Исследование тепловых режимов прессования пластика показало, что процессы превращения компонентов древесины при повышенных давлениях прессования протекают с выделением экзотермического тепла в течение всего периода выдержки в пресс-форме.

Исследования проводились по методике, описанной в [1]. С этой целью предварительно была изготовлена серия таблеток из пресс-массы – древесных частиц определенного гранулометрического состава и влажности – диаметром 50 мм и массой 14 г. Режим таблетирования: температура $20 \pm 3^\circ\text{C}$, давление 60 ± 5 МПа, время 30 ± 5 с. Из данных таблеток последовательно прессовали образцы-диски между плоскопараллельными плитами при заданных режимах, и по толщине (h , мм) которых определяли показатель текучести, приведенный диаметр (D , мм):

$$D = 113 / \sqrt{h}$$

и рассчитывали предел текучести ($\tau_{\text{сд}}$, МПа) – сопротивление сдвигу материала при течении [2]:

$$\tau_{\text{сд}} = Qh / 2V \left[1 + \left(\sqrt{V/h} \right) / \left(3\sqrt{\pi h} \right) \right],$$

где: Q – усилие прессования, 150 кН; V – объем образца-диска, 10 см^3 ; h – толщина диска, мм.

Каждую серию из трех таблеток прогревали между нагретыми плоскопараллельными плитами пресса определенное время без давления. Каждую таблетку укладывали на нижнюю плиту, на которую одновременно по краям устанавливали опорные планки толщиной, равной толщине таблетки, и смыкали плиты пресса. После определенного времени выдержки (подогрева) плиты быстро размыкали, удаляли опорные планки и прессовали диск. Изменяя время выдержки при прогреве, определяли зависимость предела текучести от времени прогрева (образования пластика) при заданной температуре прессования (рис. 1). Каждая точка на кинетических кривых соответствует среднему значению трех образцов.

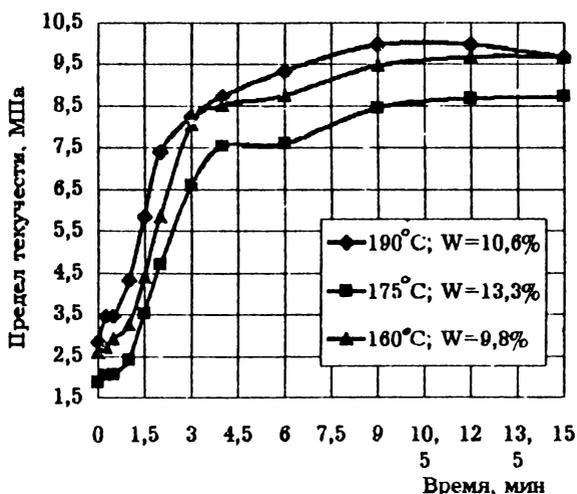


Рис. 1. Кинетика образования ДП-ВС при влажности исходного материала W

Кинетические кривые показывают, что при температурах прессования 160 и 175°C наблюдается двухступенчатый режим превращения компонентов древесины: наличие двух точек перегиба. Первая точка соответствует времени 4 мин для обеих температур; вторая — 12 мин при 160°C и 9 мин при температуре 175°C. При температуре прессования 190°C первая точка перегиба равна 4,5 мин, а вторая — 10 мин. Можно предположить, что первые точки перегиба на кинетических кривых определяют окончание процессов термо-

гидролитического распада компонентов древесины, а вторые – завершение определенной стадии структурообразования пластика.

Приведенные кривые также указывают на то, что на абсолютную величину предела текучести (сопротивление сдвигу) $\tau_{сд}$ оказывает влияние исходная влажность пресс-массы: повышение влажности снижает значение $\tau_{сд}$. Уменьшение влажности исходного материала оказывает влияние на абсолютную величину сопротивления сдвигу. Так, при 160°C и влажности $W=9,8\%$ $\tau_{сд}$ выше, чем при 175°C ($W=13,3\%$).

В работах В.Н. Петри [3, с. 261] изучение процессов прессования лигноуглеводных пластиков (ЛУДП) показало, что при давлениях прессования 2,5–5,0 МПа после прогрева прессуемого пакета ЛУДП до температуры прессования температура внутри пластика становится выше температуры греющих плит. Однако в приведенных экспериментах прессование было ограничено временем выдержки не более 12 мин. Представляло интерес исследование тепловых режимов прессования древесного пластика без связующего при повышенных давлениях в замкнутой пресс-форме и длительной выдержке.

Изучение тепловых процессов, протекающих при образовании ДП-БС, проведено по методике [4] на трех видах цилиндрических образцов Ш55х14 мм, Ш110х25 мм и Ш30х60 мм. Термопарами измерялась температура в центре образцов, на границе материал – греющая поверхность и формы. Термограммы записывались шеститочечным потенциометром.

На образцах в виде таблеток Ш55х14 мм изучены тепловые процессы, протекающие в пластике без давления прессования при 160°C ($W=9,4\%$), 175°C ($W=14,3\%$) и 190°C ($W=10,9\%$). Таблетка с установленными термопарами закладывалась между греющими плитами пресса. Давление на материал создавалось массой верхней греющей плиты. Высота образца определялась толщиной опорного кольца. Термограммы образования ДП-БС в данных условиях (рис. 2) показывают, что прогрев образцов до температуры 100°C происходит за 1 мин.

Вследствие процесса парообразования (прессование в открытой пресс-форме) дальнейший нагрев замедляется до удаления определенного количества исходной влаги. На продолжительность данного процесса оказывает влияние содержание исходной влаги. Так, при

160°C ($W=9,4\%$) термограмма (кривая 1) смещена влево. При температурах плит 175°C и 190°C через 14 мин от начала процесса температура на границе материал – плита превышает температуру греющих плит соответственно на 4 и 8°C. Это указывает на экзотермический характер превращения компонентов древесины при образовании ДП-ВС.

Исследование тепловых процессов образования ДП-ВС под давлением проведено на образцах 330х60 мм (рис. 3 - прессование в закрытой пресс-форме) и 330х25 мм (рис. 4 - прессование в открытой пресс-форме: между греющими плитами). Особенностью прессования образцов 330х60 мм было то, что после создания дав-

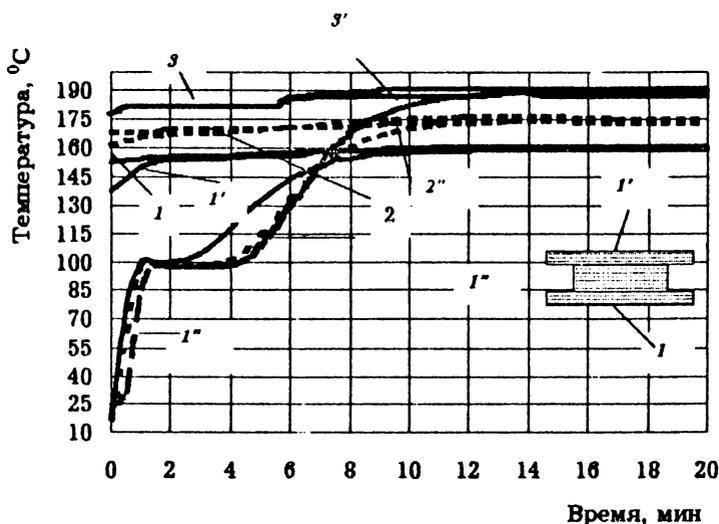


Рис. 2. Термограммы отверждения ДП-ВС без давления прессования при 160°C ($W=9,4\%$; кр. 1), 175°C ($W=14,3\%$; кр. 2), 190°C ($W=10,9\%$; кр. 3): 1, 2, 3 – температура плит; 1', 2', 3' – температура на границе материал – плита; 1'', 2'', 3'' – температура в центре образца

ления прессования 100 МПа гидросистема пресса отключалась; давление в ходе эксперимента самопроизвольно снижалось до 50 МПа. Термограммы, снятые при температурах прессования 160°C ($W=9,4\%$) и 175°C ($W=14,3\%$), (рис. 3), показывают, что процессы превращения компонентов древесины под давлением при прессовании ДП-ВС происходят с выделением экзотермического тепла.

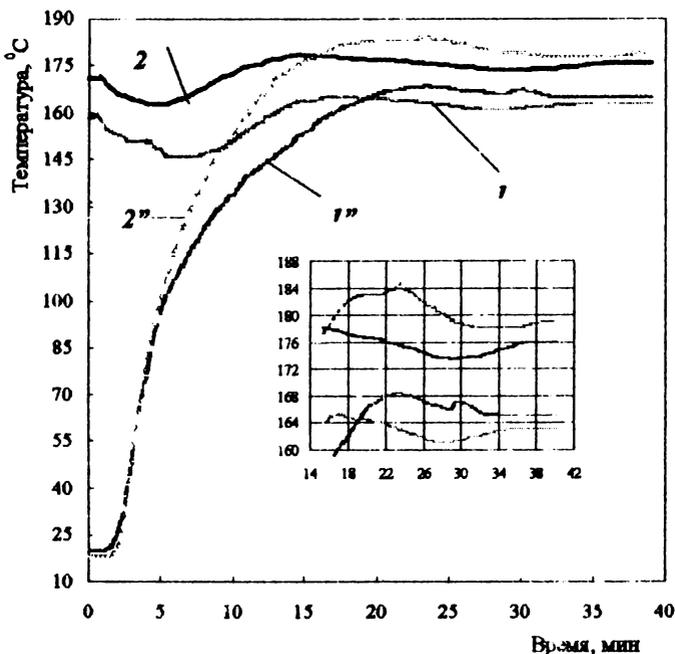


Рис. 3. Термограмма отверждения под давлением образцов $\varnothing 30 \times 60$ мм при 160°C (кр. 1; $W=9,4\%$) и 175°C (кр. 2, $W=14,9\%$): 1,2 – температура пресс-формы; 1',2' – температура центра образца

Постоянное превышение температуры в центре образца над температурой пресс-формы в течение всего периода выдержки под давлением указывает на то, что тепловыделения не заканчиваются на какой-то определенной стадии прессования. Очевидно, при длительной выдержке постоянно происходят процессы превращения компонентов древесины. Наличие пиков на температурных кривых образцов связано с тем, что при времени нагрева 23 мин (при температуре формы 160°C) и 30 мин (при температуре формы 175°C) давление было поднято снова до 100 МПа с последующим отключением гидросистемы пресса. Увеличение тепловыделений в момент подъема давления прессования показывает, что на процессы превращения компонентов древесины в закрытой пресс-форме существенное влияние оказывает давление прессования.

Электронный архив УГЛТУ

В следующей серии опытов по изучению тепловых процессов образования ДП-ВС, проведенных на образцах 110×25 мм при 160°C ($W=9,4\%$) и 190°C ($W=10,9\%$), прессование происходило под давлением 30 МПа между греющими плитами прессы т.е. в открытой пресс-форме (рис. 4).

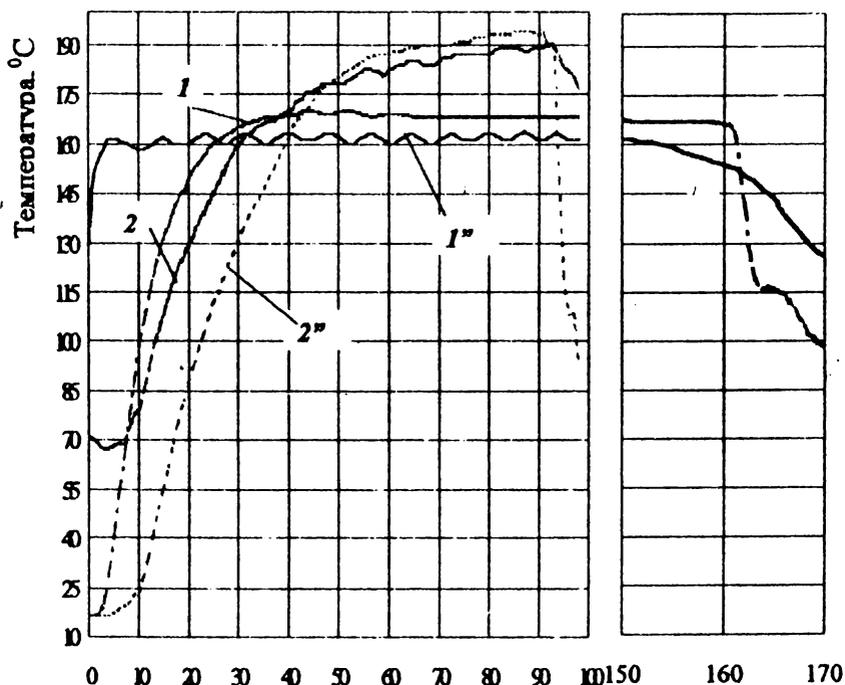


Рис. 4. Термограмма отверждения под давлением образцов 110×25 мм при 160°C (кр.1; $W=9,4\%$) и 190°C (кр. 2; $W=10,9\%$): 1, 2 – температура греющих плит; 1'', 2'' – температура центра образца

Полученные термограммы также подтверждают, что процессы тепловыделений при превращении компонентов древесины протекают в течение всего периода выдержки пластика под давлением. После отключения обогрева плит и медленном снижении давления прессования с высокой скоростью происходит снижение температуры в прессуемом материале. Так, при температуре прессования 160°C после отключения гидросистемы произошло резкое падение

температуры в центре образца со 165°C до 115°C за 1,5 мин, а при температуре прессования 190°C температура в образце снизилась со 193°C до 100°C в течение 2 мин. Отпрессованные образцы при такой длительной выдержке по внешнему виду имели темно-коричневый цвет с присутствием черных пятен. При этом следует отметить, что при вышеуказанных давлениях прессования происходит значительный отжим смоляных веществ из древесины.

Представленные термограммы (рис. 3 и 4) дают основание говорить о том, что при выборе температурно-временного режима прессования пластика ДП-ВС в закрытых пресс-формах нет необходимости выдерживать его при температуре прессования длительное время. Очевидно, время выдержки в пресс-форме должно складываться из времени нагрева материала до температуры прессования и времени отверждения 10-12 мин (см. рис. 1), а затем производить охлаждение отпрессованного материала под давлением.

Литература

1. Дедюхин В.Г., Мужин Н.М., Суслова О.Г. Исследование процесса отверждения МДП// Технология древесных плит и пластиков. Межвуз. сб. Свердловск, 1983. С. 81-84.
2. Ставров В.П., Дедюхин В.Г., Соколов А.Д. Технологические испытания реактопластов. М.: Химия, 1981. 248 с.
3. Плитные материалы и изделия из древесины и других одревеневших растительных остатков без добавления связующего/Под ред. В.Н. Петри. М.: Лесн. пром-сть, 1976. 360 с.
4. Мужин Н.М. Разработка технологии изготовления толстостенных изделий из стеклопластиков методом прессования: Дис. ... канд. техн. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета. 1982.

В.К. Александров, М.И. Евдокимов
(Сибирский государственный технологический
университет)

МЕТОДИКА ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННОЙ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ДРЕВЕСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В статье предложена методика прогнозирования эксплуатационной долговечности древесных материалов. Согласно методике, определяя показатель перенапряжения связей компонентов древесного материала, судят о прочности материала и, в конечном итоге, о его качестве. Вычисляемые параметры уравнения зависимости долговечности от напряжения позволяют оценивать срок службы изделий материалов на основе древесины при известных нагрузках.

Исходя из термофлуктуационной природы разрушения твердых тел, напряжений, возникающие в процессе изготовления и эксплуатации древесных материалов (древесностружечные плиты, древеснослоистый пластик, древесные пресс-массы и др.), активируют разрывы макромолекул компонентов этих материалов. Разрушение происходит в результате последовательного распада связей и постепенного образования при этом разрывов сплошности*.

Долговечность (τ), время работы материала при постоянном напряжении (σ) до разрушения, определяется формулой:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{u_0 - \gamma\sigma}{RT}\right).$$

При постоянной температуре зависимость долговечности от напряжения имеет вид:

$$\ln \tau = \ln A - \alpha\sigma,$$

где $A = \tau_0 \exp \frac{u_0}{RT}$;

Регаль В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.

$$\alpha = \frac{\gamma}{RT};$$

τ_0 - предэкспоненциальный множитель ($\tau_0 = 10^{-13}$ с);

u_0 - начальная энергия активации процесса разрушения, (кДж/моль);

γ - структурно-чувствительный коэффициент, (кДж/моль);

R - постоянная Больцмана;

T - температура, (°K).

Энергия активации процесса разрушения (u_0) материала, сопровождающегося разрывом волокон, не зависит от режима изготовления и породы древесины. Ее значения близки к энергии активации распада межатомных связей целлюлозы и ее производных, равной 167,5 кДж/моль.

Физический смысл структурно-чувствительного коэффициента γ - это показатель перенапряжения связей компонентов древесного материала. Он может служить универсальным показателем прочности материала. Чем ниже уровень локальных перенапряжений в материале, тем он прочнее, а значения γ ниже.

Ввиду большой трудоемкости опытов по определению долговечности древесных материалов при постоянных на них нагрузках, связанной с длительными затратами времени, параметры уравнения могут быть определены при нагружении с изменяющимся во времени напряжением $\sigma = \sigma(\tau)$.

Испытание материала на прочность с целью прогнозирования его долговечности может проводиться на разрывной машине типа Р-0,5, имеющей диапазон скоростей нагружающей головки от 0,2 до 10 мм/мин.

Предпосылкой данной методики является принцип суммирования нарушений. Необратимый характер разрушающего действия напряжений приводит к уменьшению ресурса долговечности материала, побывавшего под нагрузкой. Действию напряжения σ в течение времени M_1 соответствует относительное уменьшение долговечности M_1 / τ и т. д.

В следующий период M_2 действия того же напряжения σ доля уменьшения долговечности составит M_2 / τ и т. д.

При действии произвольной последовательности напряжений σ_i , каждому из которых соответствует долговечность $\tau(\sigma_i)$, а время действия равно M_i , разрушение произойдет при условии:

$$\sum \frac{\Delta t_i}{\tau(\sigma_i)} = 1,$$

или для $\sigma = \sigma(t)$

$$\int_0^{t_p} \frac{dt}{\tau[\sigma(t)]} = 1,$$

где t_p - время наступления разрушения.

Напряжение σ_p , при котором произойдет разрушение образца, определяется интегрированием уравнения

$$\int_0^{t_p} \frac{dt}{A \exp^{-\alpha \sigma}} = 1,$$

где $\alpha \sigma$ - скорость нагружения (производная напряжения во времени).

Замечая, что $A \exp(-\alpha \sigma_p) = \tau$, получим

$$\frac{1}{\tau} - \frac{1}{A} = \alpha \sigma.$$

В подавляющем большинстве случаев $\tau \ll A$, и вторым членом уравнения поэтому можно пренебречь.

Таким образом

$$\frac{1}{\tau} \approx \alpha \sigma.$$

Логарифмируя это выражение, найдем значение разрывного напряжения :

$$\sigma_p = \frac{\ln A \alpha}{\alpha} - \frac{1}{\alpha} \ln \sigma.$$

Получая экспериментально значения разрушающего напряжения при постоянных скоростях нагружения, определяем параметры уравнения зависимости долговечности древесного материала от напряжения $\ln A$ и α . Обработка результатов при использовании предлагаемой методики проводится методом наименьших квадратов.

С. В. Гагарина
(Уральская государственная
лесотехническая академия)

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ АЛКИДОВ

На кафедре механической обработки древесины УГЛТА проведены исследования по модификации пентафталевого лака нитроцеллюлозным. Модификация позволила сократить время отверждения лака ПФ-283 со 180 до 117 мин.

Одним из перспективных направлений интенсификации отверждения полимеров на основе алкидных смол является модификация последних быстроотверждающимися полимерами (нитроцеллюлозой и др.). К сожалению, углубленных научных исследований, рассматривающих влияние различной концентрации нитроцеллюлозного лака в алкидной смоле с переменным содержанием процента сухого остатка, не проводилось.

Целью работы являлось определение оптимальной рецептуры композиции на основе лака ПФ-283, модифицированного лаком НЦ-218, для понижения режима формирования покрытия.

Постановку экспериментов осуществляли по плану B_2 (Бокса) для двух независимых переменных. Выбор натуральных значений управляющих факторов был произведен на основании классического эксперимента с учетом теоретического анализа и производственного опыта по реализации типовых технологических процессов. Область варьирования концентрации нитроцеллюлозного лака составила от 40 до 60 мас.%. Введение модифицирующей добавки до 40 мас. % не давало ощутимых результатов, модифицированная композиция имела неудовлетворительную жизнеспособность. Введение более 60 мас.% приводило к тому, что композиция приобретала свойства, более схожие с нитроцеллюлозным лаком. При выборе шага варьирования менее 10 мас. % результаты экспериментов различались незначительно и могли дать статистическую ошибку.

Электронный архив УГЛТУ

В качестве выходных параметров изучаемого процесса выбраны следующие.

1. Жизнеспособность лака (y_1), так как именно этот показатель характеризует способность двух-, трехкомпонентных лакокрасочных материалов сохранять рабочую вязкость, т. е. возможность наноситься принятым способом на отделяемую поверхность.

2. Время отверждения (y_2), так как введение модифицирующей добавки в виде нитроцеллюлозного лака в пентафталевый лак проводилось с целью уменьшения времени сушки последнего.

3. Твердость получаемого покрытия (y_3) - необходимое условие его долговечности.

Натуральные значения управляющих факторов и диапазоны их варьирования представлены в нижеследующей таблице.

Показатель	Ед. изм.	Переменные	Натуральные значения			Шаг варьирования
			-1	0	1	
Количество лака НЦ-218, введенного в лак ПФ-283	мас. %	x_1	40	50	60	10
Количество сухого остатка лака ПФ-283	%	x_2	40	50	60	10

Проведена статистическая обработка экспериментальных данных на основании которой были получены уравнения регрессии, адекватно описывающие процесс, происходящий в лакокрасочной пленке. Математические модели имеют вид:

$$y_1 = 0,5 + 0,22 * X_1 + 0,2 * X_2 - 0,06 * X_1^2 + 0,01 * X_2^2 + 0,11 * X_1 * X_2;$$

$$y_2 = 11817 - 2,72 * X_1 + 0,81 * X_2 - 0,09 * X_1^2 + 2,16 * X_2^2 + 0,08 * X_1 * X_2;$$

$$y_3 = 0,63 - 0,0583 * X_1 + 0,02 * X_2 - 0,01 * X_1^2 + 0,03 * X_2^2 - 0,01 * X_1 * X_2.$$

По результатам экспериментальных данных были построены графические зависимости жизнеспособности композиции, времени отверждения пленки, твердости покрытия от переменных факторов (рис. 1-3).



Рис. 1. Зависимость жизнеспособности композиции от концентрации НЦ-лака: 1, 2, 3 – соответственно 40, 50, 60% нелетучих веществ в пентафталевом лаке



а



б

Рис. 2. Зависимость времени отверждения (а) и твердости лаковой пленки (б) от концентрации НЦ-лака в композиции: 1, 2, 3 – соответственно 40, 50, 60% нелетучих веществ в пентафталевом лаке

Электронный архив УГЛТУ

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Данная композиция позволяет сократить время отверждения покрытия на основе алкидных смол со 180 до 117 мин.

2. Твердость получаемого покрытия имеет значение, равное 0,6 усл. ед, что выше твердости покрытия на основе пентафталевого лака и не уступает твердости пленки на основе НЦ-лака.

3. Жизнеспособность лакокрасочной композиции при концентрации НЦ- лака 57 мас. % составляет не менее 8 ч, что говорит о возможности ее использования в производственных условиях.

По результатам исследования математических моделей свойств лакокрасочной композиции и покрытия на ее основе получены следующие рациональные значения параметров модифицированного состава:

концентрация нитроцеллюлозного лака, мас. % - 57;

содержание нелетучих веществ в пентафталево лаке, % -54.

УДК.684.4.059.4

С. В. Гагарина, С. Н. Щуркова, Ю. И. Ветошкин
(Уральская государственная лесотехническая академия)

ОТДЕЛКА ПЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ МОДИФИЦИРОВАННЫМ ПЕНТАФТАЛЕВЫМ ЛАКОМ

На кафедре механической обработки древесины разработана композиция нитропентафталевого лакокрасочного материала, пигментированного частицами слюды, покрытой двуокисью титана. Разработанная композиция позволила сформировать высокоэффективное защитно-декоративное покрытие повышенной твердости и атмосферостойкости, которое может быть применено при отделке плитных материалов, используемых как в жилых, так и в служебных помещениях.

Среди синтетических смол, применяемых для изготовления лакокрасочных материалов, алкидные олигомеры занимают ведущее место с середины 30-х годов и до настоящего времени. Это объясняется возможностью получения на их основе сравнительно

недорогих покрытий холодного и горячего отверждения с хорошей адгезией к поверхности различных материалов, механически прочных и стойких при эксплуатации в атмосферных условиях. Выпуск алкидов в настоящее время составляет 60-80% от общего выпуска синтетических пленкообразующих веществ [1].

Наибольшее применение в деревообработке получили пентафталевые лаки, но основным их недостатком является продолжительность отверждения покрытия (при температуре 18-22°C время сушки может составлять 36-72 ч).

Сокращение длительности сушки покрытий на основе алкидных смол возможно путем введения модифицирующей добавки в виде нитроцеллюлозного лака определенной концентрации. Исследования показали, что время отверждения лака ПФ-283 снижается с 180 до 120 мин. Но наряду с положительными результатами модификация нитроцеллюлозным лаком резко снижает защитные свойства покрытия. Так, водостойкость покрытия на основе лака ПФ-283 не менее 8 ч, в то время как водостойкость покрытия на основе композиции лаков ПФ-283 и НЦ-218 менее 6 ч, что является неудовлетворительным для атмосферостойких покрытий.

В целях повышения защитно-декоративных свойств пленки предлагается введение в лакокрасочную композицию пигмента на основе слюды, обработанной TiO_2 .

Для создания технологического процесса отделки щитовых деталей мебели модифицированной лакокрасочной композицией исследовалось влияние пигмента на качественные характеристики получаемых покрытий.

Основными параметрами пигментной пасты, вводимой в пленкообразователь, являлись дисперсность и концентрация пигмента. По результатам классического эксперимента были определены диапазоны варьирования этих факторов:

- концентрация пигмента от 0,1 до 6 мас. %;
- дисперсность частиц пигмента 15-45 мкм.

Кроме вышеуказанных показателей на качество формируемого покрытия оказывают влияние технологические режимы нанесения.

Метод пневматического распыления является одним из самых распространенных способов нанесения лаков на древесину, однако, он связан с применением ручного труда, поэтому многие факторы сказываются на качестве формируемого покрытия.

Электронный архив УГЛТУ

На основании литературных источников [2], основными показателями, влияющими на качество формирования покрытия, являются:

- 1) давление в системе. Оказывает существенное влияние на скорость распыления и дисперсность распыляемого материала, а следовательно, на толщину формируемого покрытия;
- 2) расстояние от лакораспылителя до отделяваемой поверхности. При небольшом расстоянии на поверхности изделия могут образоваться наплывы и потеки, при большом удалении покрытие получится негладким, «зернистым». Кроме того, при этом увеличиваются потери материала;
- 3) вязкость лакокрасочной системы. Именно этот показатель влияет на растекаемость материала (розлив), а следовательно и на качество получаемого покрытия.

Переменные факторы и уровни их варьирования в экспериментах представлены в табл. 1.

Выходными параметрами, характеризующими качество покрытия, были выбраны толщина (y_1) и твердость покрытия (y_2). Важным показателем, характеризующим эффективность применяемого лакокрасочного материала, является его расход (y_3). Данный параметр также являлся выходным в экспериментальных исследованиях.

Таблица 1

Переменные факторы и уровни их варьирования

Наименование	Условные обозначения	Уровни варьирования			Шаг варьирования
		-1	0	1	
Давление в системе, МПа	X_1	0,2	0,4	0,6	0,2
Расстояние от краскораспылителя до образца, мм	X_2	200	300	400	100
Концентрация пигмента в лакокрасочной системе, мас. %	X_3	2	4	6	2
Дисперсность пигмента, мкм	X_4	15	30	45	15
Условная вязкость, с	X_5	15	25	35	10

Экспериментальные исследования проводили по плану Хартли для пяти исследуемых факторов. Результаты исследований представлены в виде уравнений регрессии второго порядка.

Математические модели имеют вид:

$$y_1 = 63,61 - 2,19X_1 - 1,91X_2 + 0,67X_3 + 3,58X_4 + 1,71X_5 + 1,24X_1^2 + 0,76X_2^2 - 0,002X_3^2 + 1,7X_4^2 + 0,53X_5^2 - 0,15X_1X_2 + 0,2X_1X_3 + 0,85X_1X_4 + 0,18X_1X_5 + 0,06X_2X_3 + 0,72X_2X_4 + 0,03X_2X_5 - 0,27X_3X_4 + 0,03X_3X_5 - 0,5X_4X_5;$$

$$y_2 = 0,653 - 0,007X_1 - 0,004X_2 + 0,001X_3 + 0,033X_4 + 0,005X_5 + 0,001X_1^2 - 0,002X_2^2 + 0,001X_3^2 + 0,006X_4^2 + 0,001X_5^2 + 0,001X_1X_2 - 0,003X_1X_3 - 0,001X_1X_4 - 0,001X_2X_3 + 0,001X_2X_4 + 0,001X_3X_5 + 0,001X_4X_5;$$

$$y_3 = 255,56 - 2,05X_1 - 2,51X_2 + 1,27X_3 + 9,8X_4 + 1,88X_5 + 3,78X_1^2 + 4,11X_2^2 + 0,78X_3^2 - 3,14X_4^2 + 0,95X_5^2 + 0,24X_1X_2 - 0,87X_1X_3 + 0,74X_1X_4 - 0,74X_1X_5 - 0,78X_2X_3 - 0,22X_2X_4 - 2,03X_2X_5 + 0,68X_3X_4 + 0,41X_3X_5 + 1,97X_4X_5.$$

Полученные уравнения регрессии были использованы для построения графических зависимостей изучаемых показателей от каждого из рассматриваемых факторов в выбранном диапазоне варьирования. Анализ графиков этих зависимостей позволяет сделать вывод о формировании высокодекоративного покрытия с повышенными эксплуатационными свойствами.

В табл. 2 представлены физико-механические показатели традиционного и модифицированного лакокрасочных материалов.

Таблица 2

Физико-механические показатели покрытия на основе пентафталиевого лака ПФ-283 и лакокрасочной системы

Показатели	Значения свойств покрытий	
	ПФ-283 ГОСТ 5470-75	Лакокрасочная система ПФ:НЦ+ пигментная паста
Толщина покрытия при двух разовом нанесении лака, мкм	75-90	67
Время высыхания до степени 3, ч, не более:		
при t =20 °С	36	24
t =60 °С	3	2
Твердость пленки по маятниковому прибору, усл. ед, не менее	0,35	0,7
Расход материала для образования покрытия, г/м ²	220-250	230

Экспериментальные работы показали целесообразность модификации нитропентафталеовой композиции пигментной пастой, так как твердость покрытия повышается на 50–55 %.

Литература

1. Онегин В.И. Формирование лакокрасочных покрытий древесины. Л.: Химия, 1983. 148 с.

2. Буглай Б. М. Технология отделки древесины. М.: Лесн. пром-сть, 1973. 75 с.

УДК 647.048.02

Ю.И. Ветошкин, А.Г. Антонов, Е.В. Дульцев
(Уральская государственная лесотехническая академия)

УЛУЧШЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ДЕРЕВЯННЫХ ЦИТОВЫХ ДЕТАЛЕЙ БЕЗ УПЛОТНЕНИЯ

Проведены исследования по получению модифицированной древесины путем пропитки образцов березы, осины и сосны карбамидоформальдегидными смолами КФ-МТ-15 и ПКФ в вакууме и нанесением горячей смолы на охлажденный образец с последующим отверждением. Твердость модифицированной древесины увеличивается в 2-3 раза, более эффективен метод вакуумирования.

Древесина как строительный и конструкционный материал очень широко применяется в различных отраслях народного хозяйства. Наиболее широко древесина применяется в столярно-мебельной промышленности. Это обусловливается технологичностью ее обработки, низкой теплопроводностью, незначительным коэффициентом температурного расширения, малой плотностью при сравнительно высокой технической прочности, эстетическими свойствами.

Однако наряду с преимуществами древесина имеет ряд существенных недостатков. К ним относятся анизотропность материала,

неоднородность свойств в одной древесной породе и даже в различных участках одного и того же ствола дерева, способность поглощать и испарять влагу, что характеризует нестабильность размеров, физико-механических и технологических свойств, низкая биостойкость, горючесть. Древесина мягких лиственных пород характеризуется еще и низкой прочностью и твердостью.

Устранить эти недостатки можно различными путями. Самый эффективный способ заключается в наиболее полном использовании заложенных природой положительных качеств древесины, усиливая их за счет модификации, создания защитно-декоративных покрытий, придавая тем самым новые свойства.

Во всех промышленно-развитых странах получают развитие различные способы модифицирования древесины лиственных и хвойных пород, разработаны различные способы упрочнения древесины.

Наиболее эффективным методом модифицирования древесины является химико-механический метод, который заключается в пропитке древесины полимером, олигомером или мономером с последующим отверждением и уплотнением.

Кроме модифицирования древесины с уплотнением известны способы модифицирования ее без уплотнения. К ним относятся: термохимическое, химическое и радиационно-химическое модифицирования.

Наиболее простым и доступным методом модифицирования древесины без уплотнения является термохимический метод. Данный метод модификации древесины заключается в пропитке ее полимерами, олигомерами или мономерами с последующим отверждением их в древесине под действием термической обработки. Считается, что этот способ наиболее доступен деревообрабатывающим предприятиям, так как пропитка древесины смолами принципиально не отличается от пропитки ее антисептиками и антипиренами, а термообработку пропитанных смолами изделий можно с успехом проводить в обычных сушильных камерах.

Современная химическая промышленность вырабатывает полимерные, олигомерные и мономерные продукты с самыми разнообразными свойствами, что позволяет в зависимости от практического назначения получаемого материала обеспечивать повышение физико-механических показателей, водо-, биостойкости и других свойств древесины. Возможность изменения количества вводимого полимера позволяет регулировать в широких пределах качественные показатели модифицированной древесины.

Результаты многочисленных исследований режимов пропитки древесины синтетическими смолами, проведенных в Белорусском технологическом институте, позволяют сформулировать основные требования к модификаторам древесины:

1. Модификатор должен иметь предельно низкую вязкость, малую испаряемость, обладать полярностью для лучшего проникания в капиллярную структуру древесины и физико-химического взаимодействия с компонентами древесины.

2. Отверждение модификатора не должно сопровождаться значительной усадкой, требовать сильного нагрева.

3. Отвержденный модификатор должен обладать высокой стойкостью к действию воды, кислот, щелочей, быть прочным при статическом и динамическом нагружении.

Наиболее глубоко изучена модификация древесины антисептическими смолами - фенолформальдегидными, карбамидоформальдегидными, фурановыми, полиэфирными и др. Исследованы фенолоспирты, фенолоформальдегидные смолы СВС-11, ЛВС-1, С-1, ВТИ-1, ЛАФ и смолы фуранового ряда ФА, ФЛ-2, ЛФ-1, ФАЭ-2.

Все эти смолы позволяют получить модифицированную древесину с высокими физическими свойствами, которая применяется для технических целей (в конструкциях градирен, деталей машин, опалубка и т.д.).

Однако они практически непригодны для пропитки столярно-строительных изделий и мебели, так как окрашивают древесину в неравномерные коричневые цвета. Кроме того, эти смолы спирторастворимы и требуется большой расход этилового спирта для получения пропитывающего раствора. К тому же у этих смол довольно высокое содержание свободного фенола, что дает дополнительные ограничения к их применению.

Поэтому было решено использовать в опытах по пропитке филенчатых щитов (элементов мебели) следующие смолы: низковязкую карбамидоформальдегидную пропиточную смолу ПКФ; карбамидоформальдегидную малотоксичную смолу КФ-МТ-15.

В опытах использовались образцы филенчатых щитов березы, сосны и осины влажностью $W=12\pm 2\%$.

Образцы пропитывались в отвердителе (хлористый аммоний), затем высушивались в сушильном шкафу, после чего пропитывались смолами.

Пропитка осуществлялась двумя методами:

1) вакуумированием;

Электронный архив УГЛТУ

2) нанесением горячей смолы на охлажденную древесину (метод разницы температур).

При методе вакуумирования образцы покрывались смолой и погружались в эксикатор, где создавался вакуум глубиной 0,8 кгс/см² на время от 10 до 40 мин вакуумным насосом ВН – 461М.

При методе разницы температур сначала охлаждались образцы (зимой на открытом воздухе в полиэтиленовом пакете), затем нагревалась смола, после чего она наносилась на охлажденную древесину.

После пропитки образцы снова помещались в сушильный шкаф, где при температуре 120°C отверждалась смола. После этого на одну половину пласти образца было нанесено однослойное, а на другую – двухслойное покрытие лака НЦ-218.

Все образцы были подвержены испытанию на твердость путем вдавливания полусферы в древесину. После проведения опытов обрабатывались результаты исследований.

В результате проведенных экспериментов выяснилось, что метод вакуумирования позволил получить более высокие показатели по твердости, чем метод разницы температур (таблица).

Зависимость твердости древесины различных пород от метода обработки

Метод обработки	Твердость, МПа		
	Береза	Осина	Сосна
Вакуумирование	38,93	41,24	30,8
Разница температур	35,97	23,31	24,49
Без обработки	15	13	11

Твердость образцов древесины, модифицированной смолой ПКФ, несколько выше благодаря ее более низкой вязкости и соответственно более глубокому проникновению в древесину.

Обобщая полученные результаты, можно сказать, что оба метода, как вакуумирование, так и нанесение горячей смолы на охлажденную древесину, дали положительный эффект, т. е. в обоих методах на образцах всех пород выявилось значительное увеличение твердости по сравнению с “чистыми” (без обработки) образцами с небольшим преимуществом метода вакуумирования, на основе которого и был предложен технологический процесс.

Преимущества такой технологии (упрочнение поверхностных слоев заготовок и деталей без уплотнения) заключаются в повышении эксплуатационных свойств конструктивных изделий (особенно щитовых деталей), противостоянии их ударным нагрузкам, царапанию, истиранию.

Введение.....	3
В.М. Балакин, Ю.В. Заварницина, Ю.И. Литвинец, Е.О. Арефьев, Н.А. Портнова, С.А.Шевчук. Карбамидоглиоксальформальдегидные олигомеры для древесностружечных плит.....	4
Н.И. Коршунова, А.Л. Канцур, В.М. Балакин. Синтез и исследование свойств модифицированных лигносульфонатами фенолоформальдегидных олигомеров и создание композиционных материалов на их основе.....	9
Ю.И. Литвинец, В.М. Балакин, Ю.В. Заварницина, Н.А. Устинова. Низкотоксичные связующие на основе карбамида, формальдегида и гликольурила.	16
В.Г. Бурындин, С.В. Томилова, В.В. Глухих, И.М. Глушаченкова. Влияние аммиака на свойства КФС и ДСтП на их основе.....	28
В.Г. Бурындин, В.В. Глухих, С.В. Томилова. Изучение функционального состава КФС для получения экологически безопасных ДСтП.....	36
А.В. Торицин, В.М. Балакин, Е.О. Арефьев. Карбамидоформальдегидные олигомеры, модифицированные в процессе синтеза этаноламинами, и древесностружечные плиты на их основе.....	52
А.В. Торицин, В.М. Балакин, Ю.С. Рявкина. Малотоксичные древесностружечные плиты на основе карбамидоаминоформальдегидных смол.....	62
Е.В. Кантиева, Е.М. Разиньков. Пути снижения расхода связующего в производстве древесностружечных плит.....	70
Е.М. Разиньков. Комплексные препараты для производства малотоксичных биозащищенных древесностружечных плит.....	74
Е.М. Разиньков. Изучение процесса отверждения карбамидо-, фенолоформальдегидных смол методом электронной растровой микроскопии.....	79
Е.М. Разиньков. Оптимизационная математическая модель для получения древесностружечных плит заданной прочности.....	86
В.Г. Дедюхин, Н.М. Мухин. Исследование текучести древесной пресс-массы без добавления связующего.....	96

Электронный архив УГЛТУ

Н.М. Мухин, В.Г. Дедюхин, Т.Л. Воробьева. Исследование кинетики и тепловых режимов образования древесного пластика без добавления связующего (ДП-БС).....	102
В.К. Александров, М.И. Евдокимов. Методика прогнозирования эксплуатационной долговечности древесных материалов.....	109
С. В. Гагарина. Интенсификация технологического процесса получения покрытий на основе алкидов.....	112
С. В. Гагарина, С. Н. Щуркова, Ю. И. Ветошкин. Отделка плитных материалов модифицированным пентафталевым лаком.....	115
Ю.И. Ветошкин, А.Г. Антонов, Е.В. Дульцев. Улучшение физико-механических свойств поверхности деревянных щитовых деталей без уплотнения.....	119

ТЕХНОЛОГИЯ ДРЕВЕСНЫХ ПЛИТ И ПЛАСТИКОВ

Редактор Р.В. Сайгина

Подписано к печати 9.07. 99г.

Формат 60x84 1/16

Бумага тип. №1

Печать офсетная

Усл. печ. л. 7,21

Уч.-изд. л. 6,7

Тираж 200 экз. С. N2.

Заказ № 827

Уральская государственная лесотехническая академия
620032, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37

620151, г. Екатеринбург, ул. Тургенева, 20
АООТ «Полиграфист», цех №4

Электронный архив УГЛТУ

Электронный архив УГЛТУ

Электронный архив УГЛТУ