

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 674.815-41

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ КАРБАМИДНЫХ СМОЛ
ТЕХНИЧЕСКИМИ ЛИГНОСУЛЬФОНАТАМИ
В ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТАХ*Л. П. КОВРИЖНЫХ, А. П. ШТЕМБАХ, И. Ф. КОЗЛОВСКИЙ,
А. А. ЭЛЬБЕРТ*

Ленинградская лесотехническая академия

В настоящее время значительное внимание ученые уделяют использованию лигносульфонатов (ЛС) — вторичного сырья целлюлозного производства [6, 8]. Большое количество не утилизируемых технических ЛС представляет практически неисчерпаемый источник химического сырья.

Сложность использования их состоит в том, что прямое замещение традиционных синтетических смол ухудшает водостойкость древесностружечных плит (ДСП) [2]. Поэтому необходима направленная модификация ЛС.

На кафедре древесных пластиков и плит разработана композиция карбамидного связующего при содержании технических ЛС в количестве 20...30 % с персульфатом аммония [1]. Ранее была показана высокая эффективность применения $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ для отверждения карбамидных смол [4, 8]. В то же время лигносульфоновый комплекс довольно чувствителен к окислительному воздействию [5]. Под действием перекисных соединений в нейтральной или слабокислой среде в боковой цепи структурных единиц ЛС проходят реакции образования карбонильных и карбоксильных групп, фрагментация макромолекул и деметоксилирование [5]. Одновременно протекают процессы полимеризации окисленных фрагментов по радикальному механизму с образованием новых, более водостойких углерод-углеродных связей [3, 5]. Образовавшиеся при окислении пропановой цепочки дополнительные карбонильные и гидроксильные группы могут взаимодействовать с реакционными группами карбамидной смолы, а окисленные фенольные фрагменты — с формальдегидом, выделяющимся при отверждении смолы, тем самым можно осуществить совместную поликонденсацию ЛС с карбамидной смолой.

В работе использовали карбамидоформальдегидную смолу КФ-МТ 60 %-ной концентрации, технические лигносульфонаты на Са-На основании Сяського ЦБК, аммониевом основании Балахинского ЦБК и натриевом основании Туринского ЦБК 42 %-ной концентрации. Персульфат аммония применяли в виде 20 %-ного водного раствора. С целью повышения жизнеспособности связующего раствор ЛС нейтрализовали едким натром до pH 6,5. Раствор персульфата добавляли в ЛС и смешивали с карбамидной смолой. Свойства отвержденного связующего изучали методами химического и физико-химического анализа.

На дериватограмме (ДТГ) совмещенного связующего отчетливо выражен пик эндотермического процесса отверждения в интервале 92...118 °С (рис. 1). По сравнению с контрольной смолой процесс отверждения проходит более глубоко, что подтверждают данные дифференциального термического анализа (ДТА) и гравиметрического анализа (ТГ). По данным ДТГ и ТГ были рассчитаны значения кажущейся энергии активации процесса отверждения [7], которые для смолы с хло-

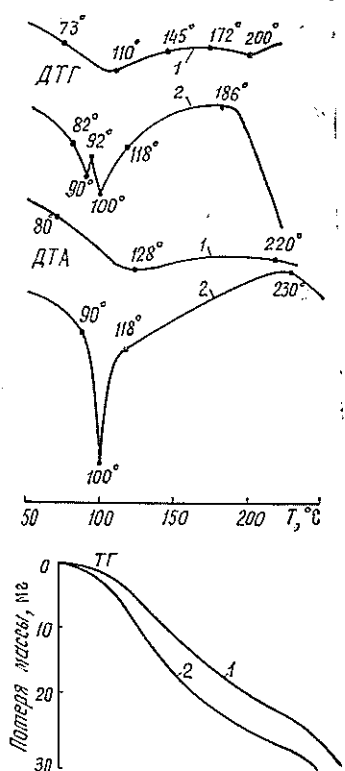


Рис. 1. Дериватограммы карбамидного связующего: 1 — КФ-МТ + 1 % NH_4Cl ; 2 — 70 % КФ-МТ + 30 % ЛС_{Ca-Na} + 2 % $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

ристым аммонием составили 60,2 кДж/моль, для совмещенного связующего — 47,2 кДж/моль.

Условия снятия дериватограмм: навеска высушенного под вакуумом связующего 100 мг, $T_{\text{max}} = 250$ °С, скорость нагрева 5°/мин, масштаб ТГ 50 мг, чувствительность ДТГ и ДТА — 1/5, среда — воздух, инертное вещество — Al_2O_3 . Рассматривали влияние количества персульфата аммония на скорость и степень отверждения связующего, содержащего 20 % ЛС на смешанном Ca-Na основании и 80 % смолы КФ-МТ.

Результаты определения количества водорастворимых веществ в связующем, отвержденном в течение 5 мин при температуре 100 °С, приведены в табл. 1.

Таблица 1
Влияние количества $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ на свойства совмещенного связующего

Композиция связующего	Количество $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, %	Продолжительность желатинизации		Содержание водорастворимых веществ, %, после термообработки при 100 °С в течение 5 мин
		с. при 100 °С	ч. при 20 °С	
100 % КФ-МТ + 1 % NH_4Cl	—	67	12,0	18,0
100 % КФ-МТ	2	28	3,0	18,3
20 % ЛС + 80 % КФ-МТ	1	94	12,0	19,2
	2	68	9,0	19,6
	3	60	6,0	19,6
	4	51	2,0	24,3
	5	50	1,5	25,0

В качестве контроля была принята смола КФ-МТ с отвердителем 1 % NH_4Cl и смола с 2 % $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Продолжительность желатинизации резко снизилась при введении 2 % персульфата аммония в композицию совмещенного связующего. Дальнейшее увеличение его содержания в связующем в меньшей степени влияет на скорость отверждения. Количество водорастворимых веществ стабилизировалось на уровне 19 %. Поскольку с увеличением содержания $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ резко уменьшается жизнеспособность связующего, в дальнейших исследованиях мы применяли модификатор в количестве 2 % от массы связующего.

Результаты исследований показали, что, независимо от вида ЛС, применение персульфата аммония значительно ускоряет отверждение связующего по сравнению с хлористым аммонием (табл. 2).

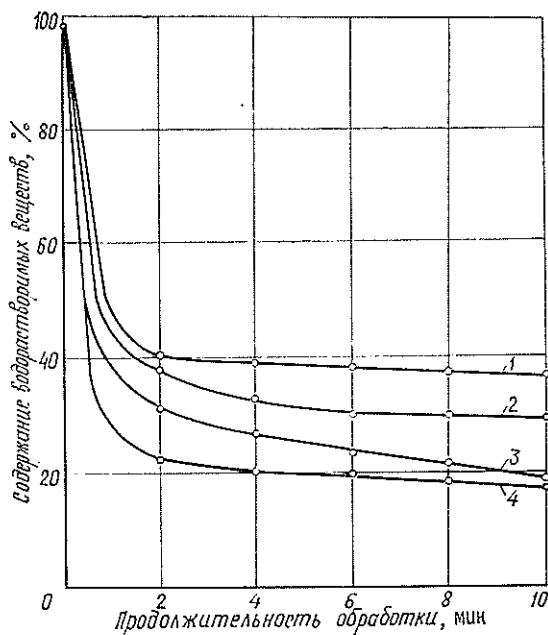
Таблица 2

Влияние количества и вида лигносульфоната (ЛС) на скорость отверждения совмещенного связующего

Содержание ЛС в связующем, %	Продолжительность желатинизации, с, при 100 °С в зависимости от вида ЛС и отвердителя					
	Исходная смола		ЛС _{Ca-Na}		ЛС _{NH₄}	ЛС _{Na}
	1 % NH ₄ Cl	2 % (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	1 % NH ₄ Cl	2 % (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	2 % (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	2 % (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈
10	—	—	78	35	37	46
20	—	—	95	68	67	63
30	—	—	138	68	83	68
40	—	—	234	97	99	121
50	—	—	360	140	114	170
100 % КФ-МТ	67	28	—	—	—	—

Содержание низкомолекулярной фракции в образцах отвержденного связующего зависит от количества в нем ЛС (рис. 2). При введении 20...30 % ЛС содержание водорастворимых веществ в карбамидном связующем сохраняется на уровне контрольной смолы с хлористым аммонием после термообработки при 100 °С. Поэтому существует возможность замещения до 30 % карбамидных смол лигносульфонатом во внутреннем и наружных слоях ДСП.

Рис. 2. Влияние продолжительности обработки при температуре 100 °С на содержание водорастворимых веществ в карбамидном связующем с различным содержанием лигносульфонатов (отвердитель — 2 % (NH₄)₂S₂O₈): 1 — 50 % КФ-МТ + 50 % ЛС; 2 — 70 % КФ-МТ + 30 % ЛС; 3 — 80 % КФ-МТ + 20 % ЛС; 4 — 100 % КФ-МТ + 1 % NH₄Cl



Исследования показали, что связующее с ЛС обладает хорошей клеящей способностью, которую определяли методом отрыва двух склеенных в прессе образцов березового шпона (табл. 3). После кондиционирования образцы приклеивали к металлическим пластинам и испытывали на отрыв. Удельный расход связующего 20 г/м². Температура склеивания 120 °С.

Высокие значения адгезии связующего к древесине и результаты исследования его процесса отверждения показали возможность реальной замены 20...30 % карбамидных смол в производстве ДСП (табл. 4). Были изготовлены трехслойные плиты из древесины березы.

Таблица 3
Влияние композиции связующего с 2% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ на прочность склеивания с древесиной

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

Таблица 4

Физико-механические свойства трехслойных ДСП на основе модифицированного связующего с 2% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (продолжительность прессования 0,3 мин/мм)

Содержание лигносульфоната, %		Температура прессования, °С	Плотность, кг/м ³	Предел прочности, МПа, при		Набухание, %	Водопоглощение, %
Наружные слои	Внутренний слой			статическом изгибе	растяжении перпендикулярно поверхности		
20	20	150	710	24,3	0,47	16,5	62
20	30	125	720	24,0	0,31	18,2	65
		140	710	25,7	0,40	15,4	60
		150	700	25,8	0,62	13,5	62
		160	700	23,8	0,67	14,4	60
КФ-МТ + +1 % NH_4Cl		150	700	24,5	0,33	23,1	72
		160	710	25,5	0,60	20,0	70

Содержание связующего во внутреннем слое 10 %, в наружных слоях — 15 %. Полученные плиты имели достаточно высокие значения прочности и водостойкости даже при сниженной температуре прессования.

Разработанное совмещенное связующее обеспечивает плитам пониженную токсичность. Эмиссию формальдегида из плит определяли в лаборатории методом ВКІ и по методике Минздрава СССР в Ростовском медицинском институте. По данным института, плиты с 20 % лигносульфоната и персульфатом аммония через месяц после изготовления выделяют формальдегид в количестве $0,028 \pm 0,002$ мг/м³ воздуха, контрольные плиты с хлористым аммонием — $0,047 \pm 0,004$ мг/м³, т. е. отмечено снижение уровня эмиссии формальдегида в 1,7 раза. Данные ВКІ также показали, что плиты с ЛС имеют токсичность в 2 раза ниже контрольных образцов.

Таким образом, при замещении 20...30 % карбамидной смолы техническими лигносульфонатами в присутствии персульфата аммония удается получить эффективное связующее, обеспечивающее плитам прочность и водостойкость в соответствии с требованиями действующего стандарта, а также снижение выделения формальдегида при их эксплуатации.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. А. с. 1219614 СССР, 4С 08L 61/24. Композиция для древесностружечных плит / А. А. Эльберг, Л. П. Коврижных, В. В. Васильев и др. (СССР).— № 3644100/23—25; Заявлено 17.11.83; Опубл. 23.03.86, Бюл. № 11 // Открытия. Изобретения.— 1983.— № 12. [2]. Дорониц Ю. Г., Кондратьев В. П., Герасимова В. П. Сниже-

ние расхода карбамидных связующих в производстве древесностружечных плит // Деревообраб. пром-сть.— 1983.— № 3.— С. 11—13. [3]. Нонхилбел Д., Теддер Д., Уолтон Д. Радикалы.— М.: Мир, 1979.— 344 с. [4]. Рошмаков Б. В., Эльберт А. А. Кинетика и механизм отверждения карбамидных смол в присутствии инициаторов свободнорадикального типа // Лесн. журн.— 1982.— № 1.— С. 97—103. (Изв. высш. учеб. заведений). [5]. Сарканен К. В., Людвиг К. Х. Лигнины.— М.: Лесн. пром-сть, 1975.— 632 с. [6]. Сергеева В. Н. Возможности использования отходов химической переработки древесины — лигносульфонатов и гидролизного лигнина // Перспективы использования древесины в качестве органического сырья.— Рига, 1982.— С. 105—125. [7]. Уэндландт У. Термические методы анализа.— М.: Мир, 1978.— 526 с. [8]. Эльберт А. А. Химическая технология древесностружечных плит.— М.: Лесн. пром-сть, 1984.— 224 с.

Поступила 21 мая 1987 г.

УДК 630*824.81/82 : 674.815-41

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА КАРБАМИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

В. В. ТЕЛЕЖКИН, Е. И. КАРАСЕВ, В. Е. ЦВЕТКОВ

Московский лесотехнический институт

Долговечность клеевых соединений древесины зависит от внутренних напряжений в клеевом шве. Значительные внутренние напряжения приводят к ускоренному старению и преждевременному разрушению клеевых конструкций и древесных композиционных материалов [10]. Существующие традиционные методы снижения внутренних напряжений с помощью пластифицирующих добавок приводят к снижению когезионной прочности клея, что крайне нежелательно.

В данной статье рассмотрен метод физической модификации карбамидного олигомера, приводящий к снижению внутренних напряжений с одновременным приростом прочности.

Методика проведения экспериментов

Метод физической модификации карбамидных олигомеров заключается в механической активации раствора олигомера на специальной дезинтеграторной установке [5—7]. В процессе дезинтеграторной обработки раствор олигомера подвергают многократному воздействию мощных механических импульсов. Линейная скорость соударения капель раствора олигомера с рабочими органами установки достигает 150 м/с.

Объект изучения в данной работе — карбамидный олигомер марки КФ-МТ, мольное отношение карбамида к формальдегиду 1 : 1,3. Олигомер широко применяют в производстве древесностружечных плит. Раствор олигомера обладает следующими физико-химическими свойствами: концентрация — 66 %; вязкость по вискозиметру ВЗ-4 — 35 с; водородный показатель рН — 7,1; время гелеобразования при 100 °С — 65 с; содержание свободного формальдегида — 0,25 %.

Процесс гелеобразования изучали с помощью ротационного вискозиметра REOTEST. В раствор олигомера вводили отвердитель (щавелевую кислоту). (Здесь и во всей работе применяли 10 %-ный ее раствор). Приготовленную клеевую массу загружали в термостабилируемый стакан вискозиметра и затем подключали стакан к коаксиальному ротору. Температуру клеевой смеси поддерживали постоянной в течение всего опыта (25 °С).

Величину внутренних напряжений определяли консольным методом. Для этого из березового шпона толщиной 1,2 мм вырезали полоски шириной 8 мм и определяли их модуль упругости. Затем на полоски шпона наносили раствор олигомера с отвердителем. Первое измерение стрелы прогиба консольно-закрепленной пластины производили через 5 ч, далее ежесуточно — на протяжении двух недель.

Клеящую способность определяли на березовых образцах, вырезанных из массивной древесины и представляющих собой пластины, склеенные внахлестку. Длина нахлестки составляла 15 мм, ширина склеенных пластин — 20 мм. На концы образцов приклеивали накладки толщиной, равной толщине склеенных пластин, что предотвращало возникновение значительных изгибающих моментов при испытании. Склеивание производили при температуре 25 °С, образцы выдерживали под давлением в течение 5 ч, давление составляло 0,4 МПа. Испытание производили через 7 сут после склеивания.