

Прокшин Г.Ф. Изучение кинетики реакции взаимодействия сульфатного лигнина с феррицианидом калия // Лесн. журн. - 1984. - № 4. - С. 99 - 102. - (Изв. высш. учеб. заведений). [12]. Крошилова Т.М., Никитин В.М. Реакции азосочетания сульфатного лигнина с диазотированными нитроанилинами и сульфаниловой кислотой. Сообщение 3 // Лесн. журн. - 1965. - № 4. - С. 140 - 145. - (Изв. высш. учеб. заведений). [13]. Лебедев К.К. Цветные реакции и гетерогенность одревеснения // Сб. тр. ЦНИЛХИ. - Горький, 1965. - Вып. 16. - С. 36 - 52. [14]. Лужанская И.М. Кинетика ингибированного окисления древесины в условиях щелочной варки с предгидролизом: Дис...канд. хим. наук. - Л., 1989. - 185 с. [15]. Никитин В.М. Реакции ароматических диазосоединений с лигнинами // Докл. АН СССР. - 1965. - Т.160, № 2. - С. 359 - 363. [16]. Хабаров Ю.Г., Боховкин И.М., Прокшин Г.Ф. Комплексообразование при взаимодействии феррицианида калия с сульфатными лигнинами // Лесн. журн. - 1979. - № 5. - С. 76 - 80. - (Изв. высш. учеб. заведений). [17]. Чудаков М.И. Хромофоры компонентов древесины // Химия древесины. - 1978. - № 2. - С.1-18. [18]. Forbes C.P., Psotta K. Lignosulphonate crosslinking reactions. 2. The coupling of lignosulphonate with diazonium salts // *Holzforchung*. - 1983. - Vol. 37, N 2. - P.101 - 106.

Поступила 16 декабря 1996 г.

УДК 674.815-41:630.824.834

В.М. БАЛАКИН, Н.И. КОРШУНОВА, С.Н. ПАЗНИКОВА

Уральская государственная лесотехническая академия



Балакин Вячеслав Михайлович родился в 1940 г., окончил в 1963 г. Уральский политехнический институт, кандидат химических наук, доцент кафедры технологии переработки пластмасс Уральской государственной лесотехнической академии. Имеет более 100 печатных работ в области исследования связующих и древесных композиционных материалов.



Коршунова Нина Ивановна родилась в 1940 г., окончила в 1963 г. Уральский лесотехнический институт, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии переработки пластических масс Уральской государственной лесотехнической академии. Имеет более 50 печатных трудов в области изучения структуры и свойств карбамидных олигомеров и полимеров.

Пазникова Светлана Николаевна родилась в 1972 г., окончила в 1994 г. Уральскую государственную лесотехническую академию, аспирант кафедры технологии переработки пластических масс УГЛТА. Имеет 5 печатных работ в области создания малотоксичных карбамидоформальдегидных связующих для древесных композиционных материалов.



НОВЫЙ МОДИФИКАТОР В ПРОИЗВОДСТВЕ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ И ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

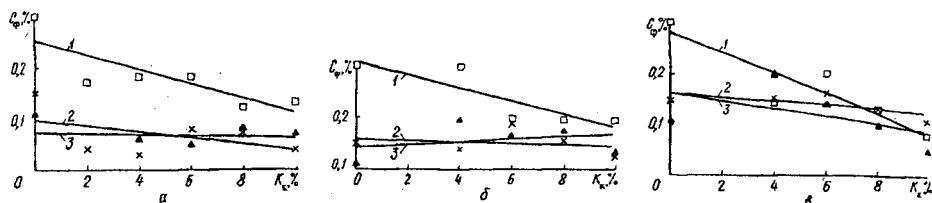
Показана возможность модификации карбамидоформальдегидных смол в процессе их синтеза реагентом ОХН (отходы производства полиэтиленполиаминов). Получены смолы с пониженным содержанием свободного формальдегида и низкотоксичные древесностружечные плиты на их основе, по своим физико-механическим свойствам относящиеся к марке П-Б.

The possibility of modification of carbamide-formaldehyde resins is shown in the process of their synthesis by OHN reagent (by-products of polyethylenepoliamines production). Resins low in free formaldehyde were produced, as well as low-toxic particle boards based on them, relative to P-B mark according to their physicomachanical properties.

Карбамидоформальдегидные смолы (КФС) широко применяются в качестве клеевых и связующих веществ в деревопереработке. Они имеют ряд преимуществ по сравнению с другими типами синтетических связующих и в то же время придают древесным композиционным материалам (ДКМ) на их основе некоторые отрицательные свойства, среди которых – выделение формальдегида в процессе изготовления и эксплуатации ДКМ.

Снижение токсичности смол достигается различными приемами, в том числе введением в процессе синтеза специальных модификаторов КФС, взаимодействующих с формальдегидом и связывающих его.

Нами испытан в качестве модификатора реагент ОХН – побочный продукт производства полиэтиленполиаминов, содержащий до 85...90 % хлорида натрия и 5...10 % хлоргидратов полиэтиленполиаминов. Выбор обусловлен следующими предпосылками. Полиэтиленполиамины известны как акцепторы формальдегида и рекомендованы для



Зависимость массовой доли свободного формальдегида C_f в КФС от количества K_k модификатора, введенного на первой (а), второй (б) и третьей (в) стадиях синтеза при различном мольном соотношении $\Phi : K : 1 - 1,3; 2 - 1,2; 3 - 1,1$

использования при синтезе КФС [1]. Хлорид натрия входит в состав активатора BISON XL-300, применяемого в смеси с КФС марки КФ-МТ для снижения токсичности древесностружечных плит (ДСтП) [2]. Хлориды щелочных металлов, в том числе хлорид натрия, внесенный в раствор КФС, положительно влияют на смешиваемость смолы с водой, стабильность ее при хранении и на формирование пространственной структуры при отверждении КФС [3].

Реагент ОХН в количестве 2...10 % от массы первой порции карбамида вводили в условиях слабощелочной и слабокислой стадий синтеза или в процессе доконденсации (первая, вторая и третья соответственно стадии синтеза). Конечное мольное соотношение формальдегид : карбамид ($\Phi : K$) составляло 1,3; 1,2; 1,1.

Введение реагента ОХН на всех стадиях приводит к снижению в олигомере массовой доли свободного формальдегида. Как следует из рисунка, с увеличением количества введенного модификатора прослеживается тенденция к постепенному снижению доли свободного формальдегида в смоле. Эта закономерность наблюдается при всех мольных соотношениях $\Phi : K$. Минимальное количество свободного формальдегида в КФС отмечено при введении 8...10 % модификатора. Увеличение количества модификатора ведет также к уменьшению в КФС массовой доли метилольных групп, некоторому росту условной вязкости и продолжительности желатинизации. Смешиваемость всех образцов смол с водой при температуре 20 °С в соотношении по объему 1 : 2 полная.

На основе синтезированных образцов КФС в лабораторных условиях были изготовлены однослойные ДСтП с применением в качестве отвердителя 20 %-го хлорида аммония в количестве 1 % от абс. сухой массы КФС. Расход связующего 13 % от массы абс. сухой стружки, скорость прессования 0,4 мин/мм плиты, максимальное давление 2,5 МПа, температура плит пресса 160 °С.

Физико-механические показатели образцов ДСтП, определенные по ГОСТ 10634-88, и данные о выделении свободного формальдегида из плит по баночному методу WKI (4 ч при температуре 60 °С, йодометрический анализ водных растворов) приведены в таблице.

Олигомер	Предел прочности при статическом изгибе, МПа	Разбухание по толщине, %	Выделение формальдегида по WKI, мг/100 г
Соотношение $\Phi : K = 1,3$			
КФ-0	15,2	12	34,3
КФ-0-42	15,3	19	30,1
КФ-0-62	-	-	23,4
КФ-0-82	13,8	23	19,7
КФ-0-102	-	29	10,5
КФ-0-43	18,5	13	25,9
КФ-0-63	10,1	17	19,4
КФ-0-83	23,2	30	11,8
КФ-0-103	21,7	30	9,7
Соотношение $\Phi : K = 1,2$			
КФ-0	20,0	36	16,9
КФ-0-42	26,4	27	12,3
КФ-0-62	26,4	35	9,1
КФ-0-82	19,2	31	7,3
КФ-0-102	16,8	30	7,1
КФ-0-43	16,8	28	10,1
КФ-0-63	-	21	14,4
КФ-0-83	23,6	16	10,4
КФ-0-103	12,7	22	10,9
Соотношение $\Phi : K = 1,1$			
КФ-0	13,0	25	12,7
КФ-0-42	10,8	20	9,9
КФ-0-62	8,9	18	9,7
КФ-0-82	9,1	24	8,2
КФ-0-102	8,8	20	5,9
КФ-0-43	15,4	19	11,2
КФ-0-63	13,2	16	9,1
КФ-0-83	10,5	18	7,5
КФ-0-103	8,4	15	5,2

В принятом обозначении (КФ-0) марок смол (независимо от мольного соотношения $\Phi : K$) добавлен цифровой индекс, в котором первые цифры указывают на количество модификатора, последняя – на стадию синтеза.

Из представленных в таблице данных следует, что действие модифицирующей добавки аналогично снижению мольного соотношения $\Phi : K$. Увеличение доли модификатора приводит к получению низко-токсичных ДСтП. По показателям предела прочности при статическом изгибе и разбухания по толщине образцы ДСтП можно отнести к плитам марки П-Б.

Использование модификатора ОХН позволяет получить КФС с пониженным содержанием свободного формальдегида. Модифицированные смолы стабильны при хранении, хорошо смешиваются с водой, хорошо отверждаются. Применение в качестве модификатора вторичного продукта производства (реагента ОХН) позволяет снизить нормы расхода сырья при производстве КФС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. А.с.1735312 МКИ⁵ С 08 G 12/40. Способ получения модифицированной мочевиноформальдегидной смолы / В.М. Балакин, Ю.И. Литвинец, В.В. Глухих и др. - № 4762487/-05; Заявлено 27.11.89; Оpubл. 23.05.92, Бюл. № 19 // Открытия. Изобретения. - 1992. - № 19. - С. 107. [2]. Сыроежкин В.Н. Опыт применения активатора смол в производстве ДСтП // Деревообрабатывающая промышленность. - 1986. - № 2. - С. 12 - 13. [3]. Тутаева Н.Л., Белякова М.Д., Можейко Ф.Ф. Влияние хлоридов щелочных металлов на устойчивость дисперсии карбамидной смолы в воде // Изв. АН БССР. - 1990. - № 3: Серия хим. наук. - С.14 - 18.

Поступила 8 июля 1996 г.