

8 (8, 16 и 24). По предлагаемому варианту величины пределов прочности при статическом изгибе как вдоль, так и поперёк волокон наружных слоёв практически одинаковые. При этом можно получить фанеру с более высокими показателями пределов прочности при статическом изгибе в направлениях вдоль и поперёк волокон наружных слоёв.

Литература:

1. Куликов В.А., Чубов А.Б. Технология клееных материалов. – М.: Лесная промышленность, 1984. – 171 с.

2. Патент № 2762418 С1 Российская Федерация, СПК В27D 1/04 (2021.08). Конструкция многослойной фанеры общего назначения : № 2021116009 : заявл. 01.06.2021 : опубл. 21.12.2021 / Бюл. №36. Е.М. Разиньков, Т.Л. Ищенко, К.А. Королева, Я.В. Безноско ; заявитель – ФГБОУ «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф.Морозова»

УДК 678.652.41.21:665.947.4

Модификация карбамидоформальдегидных смол поликарбоксилатными лигнинами

*А.А. Кожемяко¹, А.Н. Гончар², Е.В. Дубоделова³, С.И. Шпак³,
А.А. Быкова⁴, И.М. Грошев¹, С.Н. Болачков⁴*

¹ОАО «Витебскдрев»,

²СООО «СинерджиКом»,

³УО «БГТУ»

⁴ОАО «Речицадрев»

Разработаны модифицированные поликарбоксилатными лигнинами композиции карбамидоформальдегидной смолы для древесностружечных плит. При модифицировании использованы продукты валоризации гидролизного лигнина кислого и щелочного характера линейки S-Drill™ BND (СООО «СинерджиКом») в целях создания условий по образованию повышенного количества метилольных групп и разветвлённой структуры образуемых олигомеров путём регулирования концентрации водородных ионов на разных стадиях синтеза карбамидоформальдегидной смолы.

Ключевые слова: поликарбоксилатный лигнин, карбамидоформальдегидная смола, синтез, древесностружечные плиты, содержание свободного формальдегида, предел прочности.

Карбамидоформальдегидные смолы (КФС) являются одним из наиболее важных представителей термореактивных смол. Общее потребление КФС для древесных композиционных материалов составляет около 75 % производства смол на основе формальдегида [4]. Однако некоторые нежелательные свойства, такие как выделение свободного формальдегида, оказывающего негативное воздействие на безопасность материалов и процесс их производства, а также

средняя водостойкость, снижающая срок службы древесных композиционных материалов, обуславливает необходимость стабилизации показателей КФС.

При синтезе КФС на основе карбамидоформальдегидного концентрата для достижения требуемой глубины поликонденсации используют химические реагенты кислого характера (чаще всего водный раствор хлорида аммония), для поддержания концентрации водородных ионов на уровне 5,0...5,5. При доконденсации реакционной массы, характеризуемой дополнительным введением второй порции карбамида, желательно поднять концентрацию водородных ионов до 7,3...7,8, что осуществляется в основном с помощью водного раствора гидроксида натрия. Для вывода из системы кислых и щелочных неорганических соединений и повышения стабильности КФС, использовали функционализированный гидролизный лигнин, дополнительно обладающий сродством к компонентам древесины. В ООО «СинерджиКом» разработаны стандартизированные продукты на основе функционализированного гидролизного лигнина линейки S-Drill™ BND. Следует отметить, что химическая переработка лигнина всё ещё остаётся ограниченной, и он преимущественно сжигается в целях регенерации химических реагентов с получением тепловой энергии, что не раскрывает потенциал лигнина в качестве источника сырья для производства ценных продуктов [1-3, 5]. Характеристики продуктов линейки S-Drill™ BND, используемых при синтезе, приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1 – Химический состав и функциональные группы S-Drill™ BND

Наименование показателя	Значение
Молекулярная масса M_w , г/моль	3500–4000
Молекулярная масса M_n , г/моль	1400–1600
Полидисперсность	2,5
Метоксильные группы, %	Менее 10
Карбоксильные группы, %	2,5
Фенольные гидроксильные группы, ммоль/г	1,1
Алифатические гидроксильные группы, ммоль/г	0,3
Общее содержание гидроксильных групп, ммоль/г	3,9
Формальдегид	Отсутствует

Таблица 2 – Основные физико-химические показатели S-Drill™ BND

Наименование показателя	Значение	
	BND 10	BND 120
Внешний вид	Однородная суспензия коричневого цвета без механических включений	
Массовая доля сухого вещества, %, не менее	20	30
Концентрация водородных ионов, pH	1,0...2,0	12,0...14,0
Плотность, г/см ³	1,10...1,15	1,20...1,25

Из табл. 1 и 2 видно, что для продуктов на основе функционализированного гидролизного лигнина S-Drill™ BND характерно наличие значительного количества функциональных групп, которые способны вступать в реакции поликонденсации с карбамидом и формальдегидом при синтезе КФС. Кроме того,

имеется возможность регулировать водородный показатель лигниновых продуктов, что позволяет использовать их на разных стадиях синтеза карбамидоформальдегидных олигомеров.

При проведении экспериментов в реактор объёмом 5 дм³ загружали карбамидоформальдегидный концентрат и воду в присутствии аминоспиртов, полученную смесь перемешивали и нагревали до температуры 45 °С. Затем вводили первую порцию карбамида и устанавливали рН = 6,1 ± 0,2. После этого реакционную массу нагревали до температуры 87...90 °С и осуществляли выдержку в течение 15 мин.

Характеристики экспериментальных смол, синтезированных с использованием S-Drill™ BND 10 и S-Drill™ BND 120, представлены в табл. 3 и 4.

Таблица 3 – Характеристика экспериментальных карбамидоформальдегидных смол с заменой кислых реагентов на S-Drill™ BND 10

Наименование Показателя	Нормы по ТУ ВУ 400025915.008-2017	Значения показателей для экспериментальной смолы	
		в день варки	на следующие сутки
Внешний вид	Однородная суспензия от бесцветного до светло-жёлтого цвета без посторонних включений	Однородная суспензия от бесцветного до светло-жёлтого цвета без посторонних включений	Однородная суспензия от бесцветного до светло-жёлтого цвета без посторонних включений
Массовая доля сухого остатка, %	67 ± 2	67,0	67,0
Массовая доля свободного формальдегида, %, но не более	0,15	0,26	0,09
Условная вязкость при (20 ± 0,5) °С по вискозиметру ВЗ-246 (или ВЗ-4) с соплом диаметром 4 мм, с	40...90	65	66
Концентрация водородных ионов, рН	7,0...8,5	8,3	8,3
Время желатинизации при 100 °С, с	30...60	39	43
Предельная смешиваемость смолы с водой, при которой наблюдается коагуляция по объёму	1:10	Более 1:10	Более 1:10

Для поддержания рН на уровне 5,3 вводили функционализированный гидролизный лигнин кислого характера S-Drill™ BND 10 и осуществляли набор вязкости до регламентированного технологическими картами значения. Далее поднимали концентрацию водородных ионов с помощью гидроксида натрия или функционализированного гидролизного лигнина щелочного характера S-Drill™ BND 120 до 7,3...7,8. Затем вводили вторую порцию карбамида и сни-

жали температуру в реакторе до 65 °С. После этого, реакционную массу стабилизировали и охлаждали до 50 °С. Далее осуществляли загрузку третьей порции карбамида и охлаждали полученную реакционную массу до 20 °С.

Таблица 4 – Характеристика экспериментальных карбамидоформальдегидных смол с заменой кислых реагентов на S-Drill™ BND 10 и щёлочи на S-Drill™ BND 120

Наименование показателя	Нормы по ТУ ВУ 400025915.008-2017	Значения показателей для экспериментальной смолы		
		в день варки	на следующие сутки	через двое суток
Внешний вид	Однородная суспензия от бесцветного до светло-жёлтого цвета без посторонних включений	Однородная суспензия тёмно-коричневого цвета без посторонних включений	Однородная суспензия тёмно-коричневого цвета без посторонних включений	Однородная суспензия тёмно-коричневого цвета без посторонних включений
Массовая доля сухого остатка, %	67 ± 2	67,4	67,4	67,4
Массовая доля свободного формальдегида, %, но не более	0,15	0,26	0,11	0,06
Условная вязкость при (20 ± 0,5) °С по вискозиметру ВЗ-246 (или ВЗ-4) с соплом диаметром 4 мм, с	40...90	67	68	65
Концентрация водородных ионов, рН	7,0...8,5	8,0	7,9	7,8
Время желатинизации при 100 °С, с	30...60	39	40	42
Предельная смешиваемость смолы с водой, при которой наблюдается коагуляция по объёму	1:10	Более 1:10	Более 1:10	Более 1:10

Из табл. 4 видно, что при замене кислых реагентов в рецептуре синтеза олигомеров на функционализированный гидролизный лигнин S-Drill™ BND 10, получаемые смолы соответствовали требованиям ТУ ВУ 400025915.008-2017 по всем нормируемым показателям, в том числе внешнего вида. При этом в день синтеза массовая доля свободного формальдегида была ниже, чем у контрольного образца КФС на 13,3 %, что свидетельствует об образовании дополнительных связей в структуре олигомера без потери реакционной способности. При этом контроль показателя на следующие сутки показал уровень соответст-

вия контрольному образцу и составил 0,09 %. При использовании S-Drill™ BND 10 реакция поликонденсации протекает более полно, на что указывает незначительное увеличение времени желатинизации при 100 °С по истечению 24 часов после синтеза (10,3 % в сравнении с 31,4 % для контрольного образца КФС). При замене кислоты и щёлочи в рецептуре синтеза олигомеров на функционализированный гидролизный лигнин S-Drill™ BND 10 и S-Drill™ BND 120, получаемые смолы соответствовали требованиям ТУ ВУ 400025915.008-2017 по всем нормируемым показателям, за исключением внешнего вида КФС, которая приобрела тёмно-коричневый цвет, свойственный окисленному лигнину. При этом наблюдалась ещё более полная поликонденсация в процессе синтеза, так как массовая доля свободного формальдегида в процессе хранения в течение 24 часов снижается менее значительно по сравнению с контрольным образцом КФС на 70,0 и 57,6 % соответственно. При этом время желатинизации при 100 °С увеличивалась на 31,4 % для контрольного образца, а для экспериментального – на 2,6 %. Установлено, что это положительно сказалось на физико-механических показателях древесных плит. Плиты соответствовали требованиям ГОСТ 10632–2014. Следует отметить, что наблюдалось увеличение предела прочности при растяжении перпендикулярно к пласти плиты с 0,28 до 0,41 МПа.

Таким образом, функционализированный гидролизный лигнин S-Drill™ BND 10 и S-Drill™ BND 120 производства ООО «СинерджиКом» рекомендован к использованию при синтезе карбамидоформальдегидных смол на основе карбамидоформальдегидного концентрата в качестве регуляторов концентрации водородных ионов на разных стадиях её синтеза, что позволит повысить конкурентоспособность КФС и древесных композиционных материалов на её основе.

Литература:

1. *Дейнеко И.П.* Утилизация лигнинов: достижения, проблемы и перспективы / И.П. Дейнеко // *Химия растительного сырья.* 2012. № 1. – С. 5-20.
2. *Evstigneyev E.I., Shevchenko S.M.* Lignin valorization and cleavage of arylether bonds in chemical processing of wood: a mini-review // *Wood Science and Technology.* 2020. Vol. 54. – P. 787-820. DOI: 10.1007/s00226-020-01183-4.
3. Lignin-based adhesive crosslinked by furfuryl alcohol-glyoxal and epoxy resins / J. Zhang [et al.] // *Nordic Pulp & Paper Research Journal.* 2019. Vol. 34, issue 2. – P. 228-238. DOI: 10.1515/npprj-2018-0042.
4. Synthesis of Lignin-Based Polyacid Catalyst and Its Utilization to Improve Water Resistance of Urea-formaldehyde Resins / S. Gao [et al.] // *Polymers.* 2020. Vol. 12. DOI: 10.3390/polym12010175.
5. Towards lignin-based functional materials in a sustainable world / D. Kai [et al.] // *Green Chemistry.* 2016. Vol. 18. – P. 1175-1200. DOI: 10.1039/C5GC02616D.