

МАЛОТОКСИЧНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ
ПЛИТ И ФАНЕРЫ

В связи с широким использованием различных древесных клееных материалов большое внимание уделяется санитарно-гигиенической оценке применяемых для их изготовления синтетических смол. Токсичность карбамидоформальдегидных смол, наиболее широко используемых в качестве связующего в производстве фанеры и древесностружечных плит, характеризуется количеством выделяемого свободного формальдегида (CH_2O).

Получение карбамидоформальдегидных смол основано на происходящих в несколько стадий реакциях мочевины с формальдегидом. Для смолообразных продуктов поликонденсации необходимо наличие метилольных групп ($-\text{CH}_2\text{OH}$). Чем больше в смоле содержится метилольных групп, тем сильнее выделяется формальдегид и уменьшается прочность при ее отверждении [1].

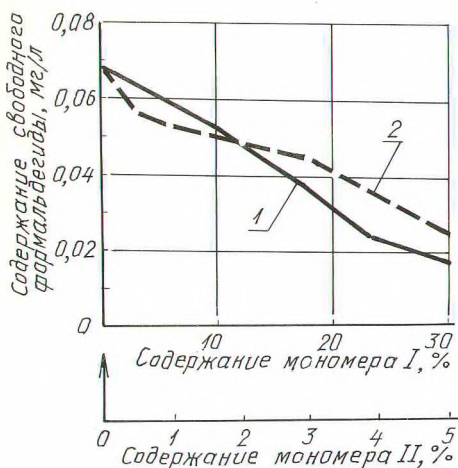
В целях снижения токсичности была проведена модификация карбамидоформальдегидной смолы мономером I, содержащим аминогруппу, и мономером II, полученным из первичных аминов. Модификаторы подбирались из расчета совмещения их со смолой и взаимодействия с выделяющимися при отверждении формальдегидом и водой с получением соединений, способствующих образованию дополнительных поперечных связей [2]. Модификаторы не добавляли, а замещали определенное количество смолы.

Для исследований была взята карбамидоформальдегидная смола марки КФЖ, доведенная до 60 %-й концентрации. В качестве отвердителя использовали аммония хлорид — 1 % по сухому веществу от массы жидкой смолы.

В зависимости от количества вводимого мономера-модификатора по действующим ГОСТ и методикам определялись количество формальдегида, выделяемого при отверждении связующего; время желатинизации при комнатной температуре (жизнеспособность) и при 100 °С; предел прочности при скалывании по клеевому слою фанеры, характеризующий адгезионную прочность связующего; термостойкость отвержденного связующего. Сравнение проводилось с контрольной немодифицированной клеевой композицией, включающей карбамидную смолу и отвердитель — хлорид аммония. Так же были определены физико-механические свойства древесностружечных плит (ДСП), спрессованных на модифицированных свойствах. Плиты прессовались трехслойными, толщиной 16 мм, при температуре 180 °С, продолжительность прессования 0,35 мин/мм, давление 2,0 МПа.

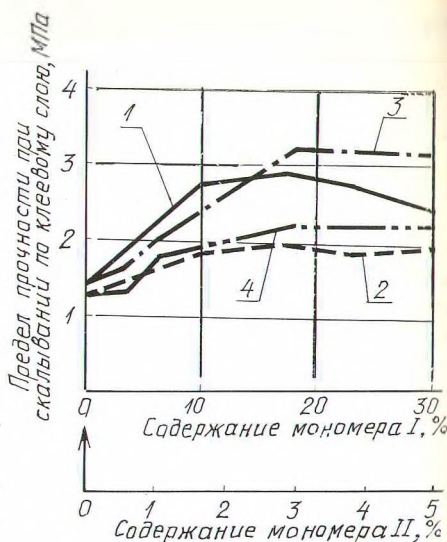
Как показали экспериментальные исследования, замещение 10–30 % смолы таким же количеством мономера I позволяет снизить выделение формальдегида в процессе отверждения в 1,33–3,78 раза, а замещение 0,5–5 % смолы мономером II — в 1,2–2,85 раза по сравнению с контрольной клеевой композицией (рис. 1).

При замещении 10–17 % смолы мономером I предел прочности при ска-



Р и с. 1. Зависимость содержания свободного формальдегида в клеевой композиции от количества и вида мономера-модификатора:

1 — мономер I; 2 — мономер II



Р и с. 2. Зависимость предела прочности при скалывании по клеевому слою от содержания и вида мономера-модификатора:

1, 3 — сухие образцы соответственно с содержанием мономеров I и II; 2, 4 — образцы после 24-часового вымачивания в воде соответственно с содержанием мономеров I и II

ливании по клеевому слою фанеры возрастает в 1,8–1,9 раза при испытании сухих образцов и в 1,3–1,4 раза после их 24-часового вымачивания в воде. При замещении 23–30 % смолы адгезионная прочность клея несколько падает и по сравнению с контрольными образцами для сухих образцов выше в 1,5–1,7, для мокрых — в 1,2 раза (рис. 2). Объясняется это тем, что вводимый мономер I берется в виде 2 %-го раствора (из-за высокой вязкости и клейкости использовать более концентрированный раствор невозможно). Увеличение количества мономера в составе клея ведет к дополнительному введению в последний влаги и, как следствие, к снижению клеящей способности.

При замещении 0,5–5 % смолы мономером II предел прочности при скалывании по клеевому слою также увеличивается. Его максимальное значение для сухих и мокрых образцов выше контрольного соответственно в 2,1 и 1,5 раза (см. рис. 2).

Модификация карбамидной смолы мономером I и II снижает время желатинизации при 100 °С приблизительно в 2 раза и увеличивает время желатинизации при комнатной температуре (жизнеспособность) в 1,3–1,5 раза.

Образцы отвержденной модифицированной смолы сохраняют свою форму и размеры при температуре 220–240 °С в течение 120 мин, в то время как контрольные разрушаются при температуре 190 °С в течение 30 мин (табл. 1).

Таблица 1. Зависимость термостабильности клея от содержания и вида модификатора

Состав клеевой композиции, мас. ч	Температура нагрева, °C	Продолжительность выдержки при дан- ной температуре, мин	Состояние исследу- емых образцов от- вержденной клее- вой композиции
100 КФЖ + 1NH ₄ Cl (контрольная)	180	15	Увеличились в 2 раза
	190	30	Разрушились
90 КФЖ + 10 мономера I + 1NH ₄ Cl	180	120	Изменений нет
	190	120	"
	200	120	"
	220	120	"
	240	120	"
83 КФЖ + 17 мономера I + 1NH ₄ Cl	180	120	"
	190	120	"
	200	120	"
	220	120	"
	240	120	"
77 КФЖ + 23 мономера I + 1NH ₄ Cl	180	120	"
	190	120	"
	200	120	"
	220	120	"
	240	120	"
70 КФЖ + 30 мономера I + 1NH ₄ Cl	180	120	"
	190	120	"
	200	120	"
	220	120	"
	240	120	"
	260	120	Незначительно уве- личились в размерах
99,5 КФЖ + 0,5 мономера II + 1NH ₄ Cl	180	120	Изменений нет
	190	120	"
	200	120	"
	220	120	"
	230	120	Незначительно уве- личились в размерах
99 КФЖ + 1 мономера II + 1NH ₄ Cl	180	120	Изменений нет
	190	120	"
	200	120	"
	220	120	"
	240	120	"
97 КФЖ + 3 мономера II + 1NH ₄ Cl	180	120	"
	190	120	"
	200	120	"
	220	120	"
	240	120	"
95 КФЖ + 5 мономера II + 1NH ₄ Cl	180	120	"
	190	120	"
	200	120	"
	220	120	"
	240	120	"

Результаты испытаний ДСтП, полученные на модифицированных связующих, также подтверждают высокую клеящую способность последних (табл. 2).

По данным табл. 2, с изменением содержания модификаторов меняются и физико-механические показатели плит. При использовании мономера-модификатора I самые высокие прочностные свойства имеют ДСтП, полученные на основе связующего с 10 %-м содержанием модификатора. В данном случае предел прочности при изгибе выше на 14 %, а предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты составил 10 % по сравнению с контрольными. Дальнейшее увеличение содержания модификатора I ведет к постоянному снижению прочности и при 30 %-м его содержании прочностные показатели находятся приблизительно на уровне контрольных.

Плиты, полученные на основе связующего, включающего мономер-модификатор II, имеют предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти на 26—57 % выше контрольных. Показатель предела прочности при статическом изгибе плит, изготовленных на контрольном связующем, также значительно уступает соответствующему показателю исследуемых (18,74 против 25,95 МПа).

Следует отметить, что с увеличением содержания модификаторов I и II наблюдается значительное снижение водопоглощения и разбухания по толщине.

Таблица 2. Физико-механические свойства древесностружечных плит

Состав клеевой композиции, мас. ч.	Плотность плиты (расчетная), кг/м ³	Предел прочности при изгибе, МПа	Предел прочности при растяжении пласти плиты, МПа	Водопоглощение через 24 ч, %	Разбухание по толщине через 24 ч, %
100 КФЖ + 1 NH ₄ Cl (контрольная)	650	12,45	0,59	73,30	16,80
90 КФЖ + 10 мономера I + 1 NH ₄ Cl	650	14,16	0,65	64,60	15,81
83 КФЖ + 17 мономера I + 1 NH ₄ Cl	650	14,03	0,56	62,40	15,17
77 КФЖ + 23 мономера I + 1 NH ₄ Cl	650	13,40	0,40	57,83	15,25
70 КФЖ + 30 мономера I + 1 NH ₄ Cl	650	12,74	0,43	57,92	13,04
100 КФЖ + 1 NH ₄ Cl (контрольная)	700	18,74	0,42	66,79	20,44
99,5 КФЖ + 0,5 мономера II + 1 NH ₄ Cl	700	19,93	0,53	65,93	19,38
99 КФЖ + 1 мономера II + 1 NH ₄ Cl	700	20,0	0,62	65,0	17,05
97 КФЖ + 3 мономера II + 1 NH ₄ Cl	700	25,95	0,65	62,44	13,75
95 КФЖ + 5 мономера II + 1 NH ₄ Cl	700	25,53	0,66	62,82	14,0

Таким образом, в результате проведенных исследований установлена практическая возможность повышения физико-механических свойств как самих связующих, так и склеенных на их основе древесных материалов.

Литература

1. Доронин Б.Г., Свиткина М.М., Мирошниченко С.Н. Синтетические смолы в деревообработке. М., 1979. 2. Николаев А.Ф. Технология пластических масс. Л., 1977.

УДК 674.048

Г.М.ШУТОВ, М.Э.ЭРДМАН,
Л.В.ПУХАЛЬСКАЯ, М.С.КОЗЛОВСКАЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ДРЕВЕСИНЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ МОЧЕВИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

Применение мочевиноформальдегидных смол для модифицирования древесины представляет значительный интерес в связи с их доступностью, низкой стоимостью, возможностью организации производства смол непосредственно на деревообрабатывающих предприятиях. Наличие в структуре мочевиноформальдегидных смол олигомеров с содержанием большого количества метилольных и аминных групп обеспечивает хорошую адгезионную способность к древесине.

Широкое применение мочевиноформальдегидных смол для модифицирования древесины сдерживалось прежде всего возможностью получения жизнеспособных пропитывающих составов на основе этих смол. Для увеличения жизнеспособности таких пропитывающих составов предложено использовать стабилизаторы — амины, обеспечивающие увеличение жизнеспособности в 2—10 раз [1].

Модифицирование мочевиноформальдегидными полимерами значительно улучшает физико-механические свойства древесины. При использовании низкомолекулярных мочевиноформальдегидных смол достигается пропитка клеточных стенок древесины, что подтверждается наличием остаточного набухания после отверждения пропитывающего состава в древесине (рис. 1).

Области применения древесины, модифицированной мочевиноформальдегидными полимерами, зависят от способности материала сохранять свойства в процессе эксплуатации.

В работе определялась химическая стойкость модифицированной мочевиноформальдегидными полимерами древесины к наиболее распространенным и сильнодействующим на древесину растворам кислот (H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4) и едкого натра (1 %-й и 20 %-й концентрации) и водного раствора аммиака 12,5 %-й концентрации. Образцы модифицированной древесины (МД) помещались в эксикаторы и выдерживались в течение 3 месяцев, затем определялся комплекс физико-механических свойств и проводилось их сопостав-