

При термообработке пропитанной древесины продолжительность процесса была увеличена на 10 ч для образования нерастворимого соединения неорганических веществ в древесине. Температура сушильного агента при этом составляла 90–94 °С, относительная влажность воздуха — 98–100 %. Затем биостойкая модифицированная древесина обрабатывалась в течение 8 ч при 80–82 °С и относительной влажности воздуха 66–68 % [2].

Приведенные в табл. 1 физико-механические показатели свойств различных пород натуральной и модифицированной древесины свидетельствуют о возможности использования карандашей для нужд строительства и облицовывания в виде биостойкой модифицированной дощечки.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Р у к о в о д я щ и е технические материалы по технологии камерной сушки древесины. Архангельск, 1985. 2. Н о с е в и ч А.Ф. Влияние термообработки на прочность модифицированной древесины при сжатии вдоль волокон // Тез. докл. респ. науч.-техн. конф. "Ресурсосбережение в деревообработке и производстве мебели". Мн., 1989. С. 64–65.

УДК 630824.81/32.674.815-41

В.М. САЦУРА, канд.техн.наук,  
Н.Н. ЦЫБУЛЬКО, А.И. МАНДРИКОВА,  
И.А. ГУРСКАЯ (БТИ)

## СНИЖЕНИЕ ТОКСИЧНОСТИ КАРБАМИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Широко используемые при производстве древесностружечных плит (ДСтП) водно-дисперсионные клеи на основе карбамидоформальдегидной смолы отличаются повышенной токсичностью, а также хрупкостью в отвержденном состоянии [1].

Проблема повышения качества связующего за счет снижения выделения формальдегида в процессе склеивания древесных материалов и их эксплуатации, сохранения или повышения его пластичности, термостойкости и клеящей способности является первостепенной.

Установлено, что выделение свободного формальдегида при производстве древесностружечных плит происходит как в результате реакции отверждения карбамидного связующего, так и в результате глубинных процессов, протекающих при термообработке древесного вещества. Отверждение карбамидоформальдегидного связующего происходит при кислой реакции за счет уменьшения в смоле метиленовых групп в результате их взаимодействия с активным атомом водорода амино- и иминогрупп, а также с метилольными группами соседних цепей с образованием метиленовых и метилэфирных связей, в результате чего происходит выделение формальдегида и воды.

Другим источником выделения формальдегида при производстве ДСтП является древесина. Древесина — сложное вещество, в состав которого входят как органические (99 %), так и минеральные вещества (1 %). Органические

составляющие древесины подразделяются на три основные части: углеводородную, ароматическую и экстракционные вещества. Основные органические компоненты древесины являются высокомолекулярными соединениями (полимерами) [2]. Поскольку древесные плиты получают при высокой температуре, то имеют место деструкции компонентов древесного комплекса. В результате тепломассопереноса при горячем прессовании древесных плит под воздействием температуры и влажности из древесины выделяется формальдегид за счет разложения гемицеллюлозы и отщепления метилольных групп некоторых сополимеров, входящих в состав лигнина.

В процессе горячего прессования также происходит химическое взаимодействие гидроксильных групп связующего с гидроксильными группами компонентов древесного комплекса. При этом некоторая часть формальдегида выделяется при прессовании в виде парогазовой смеси через кромки плиты и с поверхности в момент размыкания плит пресса. Не удаленный с парогазовой смесью формальдегид задерживается в плите как в газообразной форме, так и в форме полиоксиметиленгликоля —  $\text{HO}-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{O})$ , способного при определенных условиях отщеплять мономерный газообразный формальдегид. Последний процесс является источником токсичности клееных материалов [3].

Наряду с технологическими причинами образования и последующего выделения формальдегида из готовых плит часть его образуется в процессе гидролиза связующего при их эксплуатации. Причем интенсивность данного процесса зависит от химической природы смолы, глубины отверждения, температуры и влажности окружающей среды.

Процесс склеивания древесных частиц карбамидным связующим основан на переходе смол из растворенного состояния, когда молекулы имеют линейное строение и состоят из метиленовых производных, в которых формальдегид связан недостаточно прочно, в неплавкое.

При химической модификации связующего строение полимерного каркаса изменяется за счет введения в молекулы связующего фрагментов иной химической природы, полимераналогичных превращений или повышения степени сшивки макромолекул. Введение модификатора позволяет полнее связать формальдегид и перевести полимер в неплавкое и нерастворимое состояние с образованием наиболее разветвленной пространственной структуры.

В результате гидролиза происходит расщепление эфирных и метиленовых мостиков, а также, по-видимому, гидролитическое расщепление метиленамидной связи.

Обычно считают, что на стадии отверждения связующего при горячем прессовании древесностружечных плит выделяется 60–80 % свободного формальдегида, содержание которого зависит от наличия его в олигомере, от температуры поликонденсации, условий и сроков хранения смолы [3].

Зная процессы, вызывающие выделение токсичного формальдегида, следует определить и направления по их замедлению или устранению. В последние годы получили распространение два способа снижения токсичности связующих: способ химической модификации на стадии переработки смолы и на стадии синтеза олигомера.

Для проведения исследований нами был принят второй способ. При этом, осуществляя выбор модифицирующих добавок к карбамидной смоле, исходили из условия наиболее полной химической связи свободного формальдегида

при реакции конденсации, обеспечивающей минимальное его выделение при эксплуатации готовых изделий. Модификацию карбамидного олигомера проводили отходами химических производств, химически активными веществами и мономерами.

В зависимости от химической структуры и наличия реакционноспособных групп содержание модифицирующих добавок изменяли от 2 до 20 мас. ч. Всего было испытано пять модифицирующих составов: 10 %-й водный раствор отхода производства АС; 20 %-й водный раствор химически активного вещества АПХ; мономер Б; смесь мономеров Б и Г и смесь мономера Б и Е. Экспериментально изучалось влияние добавок на выделение свободного формальдегида при отверждении карбамидной смолы КФ-МТ, его содержание в отвержденной смоле, а также на изменение адгезионной прочности склеиваемых древесных материалов.

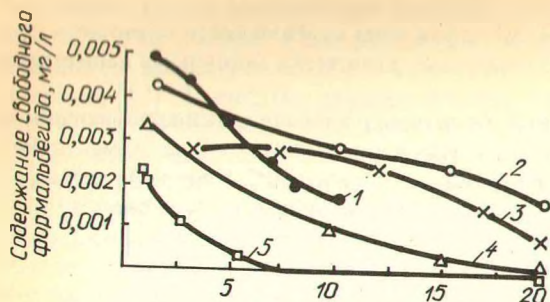
Содержание свободного формальдегида определяли методом колориметрии на ФЭК-56, а адгезионную прочность по ГОСТ 14231-78, ГОСТ 9620-72 и ГОСТ 9624-72. Результаты испытаний приведены на рис. 1, 2 и в табл. 1.

Наблюдалось явное снижение свободного формальдегида с увеличением модификаторов в карбамидной смоле. При введении от 2 до 10 мас. ч. 10 %-го водного раствора отходов производства АС (кривая 1) содержание свободного формальдегида при отверждении карбамидной смолы уменьшилось в

Таблица 1. Влияние модифицирующих добавок на выделение формальдегида, время отверждения и жизнеспособность карбамидных связующих

Вид модифицирующей добавки в карбамидной смоле КФ-МТ	Количество добавок в смоле, мас. ч.	Выделение формальдегида, мг/л			Время отверждения при 100 °С, с	Жизнеспособность, ч
		при отверждении связующего	из отвержденного связующего	все-го		
Контрольные образцы без модифицирующих добавок с отвердителем $H_4Cl$ — 1 %	—	0,085	1,1	1,185	60	24
10 %-й водный раствор отхода производства	3	0,0047	0,350	0,3547	40	26
20 %-й водный раствор химически активного вещества АПХ	5	0,0036	0,280	0,2836	45	28
	10	0,0030	0,190	0,1930	30	20
	20	0,0018	0,100	0,1018	25	18
Мономер Б	5	0,0030	0,100	0,1030	38	24
	10	0,0028	0,030	0,0328	35	20
	20	0,0009	0,008	0,0089	20	10
Смесь мономеров Б и Г	12,5	0,0011	0,020	0,0211	25	18
	18	0,0007	0,015	0,0157	20	15
	25	0,0002	0,008	0,0082	18	10
Смесь мономеров Б и Е	12,5	0,0001	0,015	0,0151	24	14
	18	0	0,009	0,0090	20	12
	25	0	0,005	0,0050	17	10





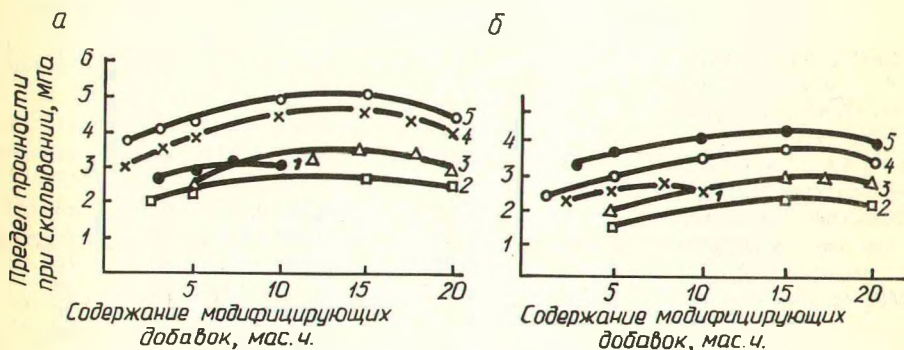
Р и с. 1. Зависимость содержания свободного формальдегида при отверждении связующих от вида модифицирующих добавок:

1 — контрольная; 2 — отход производства; 3 — химически активное вещество; 4 — мономер; 5 — смесь мономеров

2,6 раза. Мономер Б (кривая 3) и 20 %-й водный раствор химически активного вещества АПХ (кривая 2) при введении в смолу от 2 до 20 мас. ч. позволили снизить количество свободного формальдегида соответственно в 3,0 и 2,4 раза. Наиболее эффективными являются смеси мономеров Б и Г (кривая 4) и мономеров Б и Е (кривая 5). Содержание свободного формальдегида при введении добавок указанных смесей снизилось практически до 0. Это результат наиболее полной сшивки макромолекул цепи, подтверждением чего являются и зависимости, представленные на рис. 2.

С увеличением содержания модифицирующих добавок наблюдается и увеличение адгезионной прочности образцов клееной фанеры, испытанных как в сухом состоянии (рис. 2, а), так и после их вымачивания в воде (рис. 2, б). Наибольшую адгезионную прочность клееной фанере придают вводимые в карбамидную смолу мономеры и их смеси.

Контрольные испытания связующих на основе смолы КФ-МТ и аммония хлорида показали содержание свободного формальдегида при отверждении 0,085 мг/л, а в отвержденной смоле — 1,1 мг/л; предел прочности при скалывании сухих образцов клееной фанеры — 1,9 МПа, а после вымачивания в течение суток — 1,6 МПа.



Р и с. 2. Зависимость предела прочности при скалывании по клеевому слою от вида модифицирующих добавок:

а — предел прочности при скалывании сухих образцов с содержанием модифицирующих добавок 2, 3, 4, 5, 6; б — предел прочности при скалывании после вымачивания в течение 24 ч с содержанием модифицирующих добавок 2, 3, 4, 5, 6

Сравнительные данные, приведенные в табл. 1, подтверждают эффективность применения модифицирующих добавок не только для резкого снижения содержания формальдегида, но и значительного сокращения (в 2—3 раза) времени отверждения связующих, а также интенсификации процесса горячего склеивания древесных материалов. Экспериментальные исследования подтвердили возможность сокращения продолжительности склеивания пакетов клееной фанеры с 5 до 4 мин, а температуры обогреваемых поверхностей со 125 до 100—110 °С.

Повышение адгезионной прочности при скалывании образцов клееной фанеры по сравнению с контрольными можно объяснить тем, что используемые модификаторы внедряются в полимерную матрицу, обеспечивая тем самым наиболее полную поликонденсацию связующих, придавая им разветвленную пространственную структуру. Установлено также, что, кроме снижения токсичности и повышения адгезионной прочности, исследованные модификаторы придают пластичность клеящим составам.

Образцы смолы, отвержденные с помощью аммония хлорида, разрушились через 2 недели после их изготовления, а образцы смолы, изготовленные с помощью указанных модификаторов, за 1,5—2 года не получили видимых изменений. Кроме того, принятые модификаторы позволили не только снизить токсичность связующих, но и повысить клеящую способность и пластичность отвержденной смолы, а также водостойкость клеевого шва.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тришин С.П., Цветко В.Е., Никитин А.А., Рыжкова С.А. Совершенствование технологии производства нетоксичных древесностружечных плит // Науч. тр. "Технология древесных плит и пластиков". М., 1983. Вып. 150. С. 96—98. 2. Леонovich А.А., Оболенская А.В. Химия древесины и полимеров. М., 1988. 3. Темкина Р.З., Шварцман Г.М., Свойкин М.З. и др. Снижение выделения формальдегида из древесностружечных плит. М., 1973.

УДК 673.093

Е.Е. СЕРГЕЕВ, В.И. ПАСТУШЕНИ,  
канд-ты техн. наук (БТИ)

#### К ВОПРОСУ НОРМИРОВАНИЯ РАСХОДА ТОНКОМЕРНОЙ ДРЕВЕСИНЫ

Создание в структурной форме организации и управления Минлеспромом БССР производственных объединений позволило осуществлять прямую вывозку древесины с лесосек непосредственно на нижние склады предприятий. Это обеспечивает возможность проводить в производственных объединениях комплекс работ по заготовке и переработке древесины до выпуска готовой продукции.

В этой связи важное значение приобретает установление обоснованных нормативов посортного выхода пиленной продукции и норм расхода древеси-