

Модификация карбамидоформальдегидных смол техническими продуктами

Е.П. Шишаков¹, С.А. Гордейко¹, А.В. Шелоумов², И.В. Николайчик¹

¹Белорусский государственный технологический университет

²Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова

Изучено влияние промышленных модификаторов на свойства карбамидоформальдегидных смол. Показано, что ряд модификаторов оказывает положительное влияние на смолы: уменьшается время желатинизации и увеличивается реакционная способность клея. Использование модифицированных карбамидоформальдегидных смол при изготовлении фанеры позволяет снизить расход смолы на 10...20 % при увеличении прочности фанеры и снижении содержания формальдегида на 5...10 %.

Ключевые слова: связующие, модификация, карбамидоформальдегидные смолы, древесностружечные плиты, вязкость, модификаторы.

В 2010–2020 гг. в Республике Беларусь и в Российской Федерации была проведена масштабная модернизация деревообрабатывающих предприятий. Так, в Республике Беларусь производство фанеры увеличилось до 290 тыс. м³, а производство древесностружечных плит до 1300 тыс. м³.

Потребности внутреннего рынка Республики Беларусь составляют около 50 тыс. м³ фанеры и 800 тыс. м³ древесностружечных плит. По этой причине основная часть продукции должна быть продана на внешних рынках в условиях жёсткой конкуренции. Для успешной конкуренции продукция должна соответствовать двум основным требованиям: высокое качество и низкая стоимость. Для выполнения указанных требований используется ряд технологических, организационных и логистических мероприятий.

В настоящее время при производстве фанеры и ДСтП используются преимущественно карбамидоформальдегидные смолы различных марок. При этом они либо производятся на самом предприятии, где выпускают древесные плиты или фанеру, либо закупаются за рубежом. Доля затрат на смолу в структуре себестоимости готовой продукции довольно велика и составляет около 25...30 %.

Применение недорогих наполнителей в составе связующего и эффективных катализаторов отверждения позволяет уменьшить расход смолы и энергоресурсов и соответственно снизить себестоимость продукции, а также повысить её качество за счёт снижения содержания свободного формальдегида в готовой продукции.

В настоящей работе использовались следующие технические продукты:

1. Технический диоксид кремния (ТДК) – побочный продукт производства алюминиевых солей.

2. Фосфогипс (ФГ) – побочный продукт производства фосфорных удобрений.

3. Отсев каолина (ОК) – побочный продукт обогащения каолина.

4. Полиметаллический комплекс (ПМК) – побочный продукт при добыче нефти и газа.

Перечисленные продукты являются дешёвыми и доступны в больших количествах.

В предварительных опытах было изучено влияние этих продуктов на изменение вязкости и величины рН карбамидоформальдегидной смолы марки КФ-МТ-15. Для этого в стакан помещали 100 г смолы, а затем засыпали (наливали) расчётное количество модифицирующей добавки. Полученную смесь перемешивали в течение 30 мин, а затем измеряли показатели композиции.

Как видно из табл. 1, все исследуемые модификаторы вызывают подкисление смолы. Особенно сильное влияние оказывают модификаторы ТДК и ФГ. При добавке 10 % ТДК рН смолы снизилось с 7,75 до 3,81. При добавке 20 % до 3,64, а при добавке 30 % до 3,51. Влияние модификаторов ОК и ПМК на снижение величины рН значительно меньше. На рис. 1 представлены зависимости влияния расходов модификаторов на вязкость.

Таблица 1 – Изменение рН клеевой композиции при введении различных модификаторов

Показатель	Без модификатора	Вид модификатора и его дозировка, %								
		ТДК			ФГ		ОК		ПМК	
		10	20	30	10	20	10	20	10	20
рН	7,75	3,81	3,64	3,51	4,12	3,56	6,85	6,63	6,62	5,56

Из рис. 1 видно, что модификатор ФГ снижает вязкость композиции незначительно. При введении модификатора ПМК в количестве до 6 % вязкость снижается от 68 до 58 с. При дальнейшем увеличении расхода ПМК вязкость увеличивается до 84 с, при дозировке 14 % и до 118 с при дозировке 20 %.

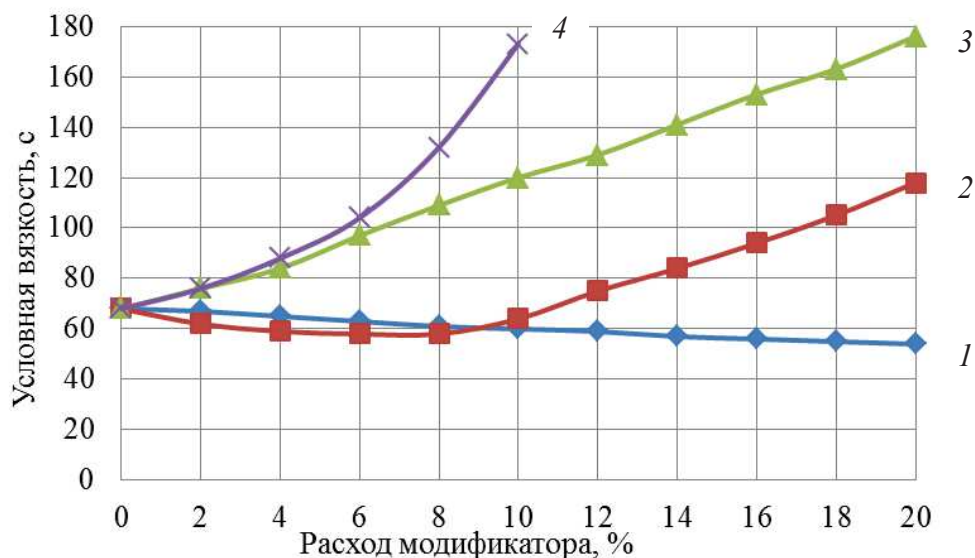


Рис. 1. Влияние расхода модификатора на вязкость смолы КФ-МТ-15: 1 – ФГ, 2 – ПМК, 3 – ТДК, 4 – ОК

Модификатор ТДК приводит к увеличению вязкости смолы. При дозировке 8 % вязкость возрастает до 109 с, а при дозировке 16 % – 153 с. Особенно сильное влияние на вязкость композиции оказывает модификатор ОК. При дозировке ОК 4 % вязкость возрастает до 88 с, а при дозировке 10 % – 173 с.

Одной из важных производственных характеристик клеевых составов является жизнеспособность состава – время, в течение которого сохраняется допустимая вязкость (живучесть клея).

На рис. 2 показано изменение вязкости клеевой композиции, содержащей наполнитель и катализатор отверждения в зависимости от времени выдержки. В качестве сравнения приведены показатели клея, содержащего 1 % сульфата аммония (СА).

Из опыта работы деревообрабатывающих предприятий известно, что при производстве фанеры максимальная вязкость клеевой композиции должна составлять 180...200 с. Исходя из этого, условия времени хранения исследуемых клеевых составов составляет более 8 ч. При использовании смолы КФ-НФП рабочее время использования клеевой композиции на 10...20 % меньше, это связано с более высокой вязкостью исходной смолы, а, следовательно, с более высокой степенью конденсации олигомеров на стадии её получения.

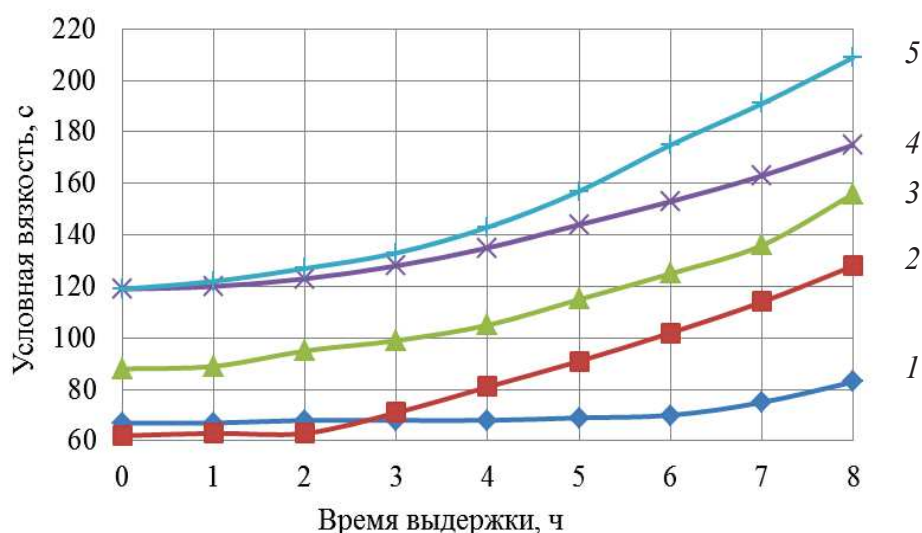


Рис. 2. Изменение вязкости клеевого состава при выдержке: 1 – 1% СА; 2 – 3 % ПМК; 3 – 5 % ТДК + 1 % СА; 4 – 10 % ТДК; 5 – 10 % ТДК + 0,5 % СА

В результате протекания реакции поликонденсации, происходящий при выдержке (хранении) клеевой композиции, происходит снижение времени желатинизации (отверждения) клеевой композиции при температуре 100 °С. Полученные закономерности приведены на рис. 3.

При использовании СА время желатинизации свежеприготовленного клея составляет 105 с, через 4 ч снижается до 98 с, а через 8 ч – до 79 с. При использовании системы (10 % ТДК + 1 % СА) значительно меньше и составляет 93 с у свежеприготовленной смеси и 72 с – через 8 ч с момента приготовления смеси. Ещё большее снижение времени желатинизации у смеси, содержащей 20 % ТДК и 0,5 % СА. В этом случае время желатинизации свежеприготовленной смеси составляет 80 с и снижается до 51 с через 8 ч выдержки.

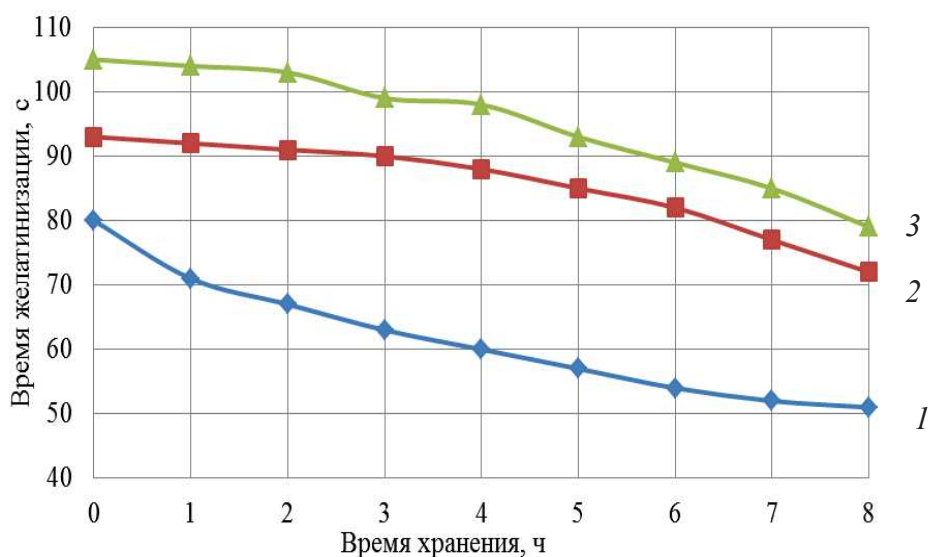


Рис. 2. Влияние расхода модификаторов на время желатинизации при температуре 100 °С: 1 – 20 % ТДК + 0,5 % СА; 2 – 10 % ТДК + 1 % СА; 3 – 1 % СА

Необходимо отметить, что композиция, содержащая 20 % ТДК, может отверждаться без добавки сульфата аммония. В этом случае время желатинизации составляет 105 с у свежеприготовленной композиции и снижается до 80 с через 8 ч. Благодаря присутствию примесей кислого характера, содержащихся в ТДК, можно снизить количество основного катализатора отверждения КФС.

Таким образом, высокой каталитической активностью обладает модификатор ПМК, при его использовании время отверждения снижается в 1,5...2,0 раза. Меньшее время отверждения позволит интенсифицировать режим прессования фанеры и композиционных материалов, изготовленных с использованием композиционных клеев, либо путём снижения температуры прессования.

С использованием изученных клеевых композиций были изготовлены опытные образцы пятислойной фанеры. Наружные слои были изготовлены из шпона древесины берёзы толщиной 1,5 мм. Для внутренних слоёв использовали шпон из древесины ольхи. Расход клеев составил 128 г/м² шпона, давление прессования – 2,0 МПа, температура плит пресса – 120 °С. Время прессования пакета шпона составило 2 мин, а время снятия давления – 1 мин. Испытания полученной фанеры проводили через 3 суток после изготовления по ГОСТ 3916.1–96, ГОСТ 9624–93, ГОСТ 3916.2–96. Полученные показатели и требования ГОСТ 3916.1-96 и ГОСТ 3916.2-96 приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Свойства опытных образцов фанеры

Показатель	Состав клея для получения фанеры			Требования ГОСТ 3916.1–96 и ГОСТ 3916.2–96
	1 % СА (контроль)	10 % ТДК + 1 % СА	20 % ТДК + 0,5 % СА	
$\sigma_{СК}^{сух}$, МПа	2,1	2,5	2,6	не нормируется
$\sigma_{СК}^{вл}$, МПа	1,8	2,2	2,1	не менее 1,0
$E_{ф}$, мг/100 г	5,5	5,2	5,0	до 8,0 для класса Е1

Обозначения: $\sigma_{СК}^{сух}$ – прочность на скалывание в сухом состоянии; $\sigma_{СК}^{вл}$ – прочность на скалывание после вымачивания в воде в течении 24 ч; $E_{ф}$ – содержание формальдегида

Все образцы полученной фанеры соответствуют требованиям ГОСТ. Фанера, изготовленная с использованием в качестве наполнителя ТДК, имеет более высокую механическую прочность и более низкое содержание токсичного формальдегида.

Выводы:

1. Технический диоксид кремния (ТДК), образующийся в качестве побочного продукта при производстве солей алюминия содержит примеси минеральных кислот, снижающих величину рН клея.

2. Применение ТДК позволяет снизить расход традиционного катализатора (сульфата аммония) в 1,5...2,0 раза.

3. Использование ТДК повышает реакционную способность клеевой композиции: время желатинизации при 100 °С снижается на 20...30 с.

4. Использование ТДК позволяет снизить расход смолы при производстве фанеры на 10...20 %.

5. Фанера, изготовленная с использованием ТДК, имеет более высокие механические показатели: прочность в сухом состоянии увеличивается на 19...23 %, прочность после вымачивания в воде увеличивается на 16...22 %.

6. Содержание формальдегида в фанере, изготовленной с использованием ТДК, снижается на 5...10 %.

7. Катализатор ПМК снижает время желатинизации в 1,5...2,0 раза, что позволяет снизить время прессования фанеры или древесностружечных плит и расход тепла на их производство.

УДК 678.652:674.816.2

Изучение химического состава промышленной карбамидоформальдегидной смолы марки КФ-МТ-15

П.К. Никифорова¹, М.Ю. Захаренкова²

¹ООО «Слотекс-И»

²Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова

Методом спектроскопии ЯМР ¹³С изучен химический состав промышленной карбамидоформальдегидной смолы марки КФ-МТ-15. Приведён качественный и количественный анализ полученных спектров. Методом ИК-спектроскопии установлен состав отверждённой смолы. Раскрыто влияние химического состава на свойства однослойных древесностружечных плит.

Ключевые слова: карбамидоформальдегидная смола, спектроскопия ЯМР ¹³С, древесностружечные плиты.

В современной промышленности при производстве древесностружечных плит самым распространенным видом связующего является карбамидофор-