

УДК 691.11: 674.8

МОДИФИКАЦИЯ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ДОБАВКОЙ СЕРЫ С ЦЕЛЬЮ УЛУЧШЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ДРЕВЕСНЫХ КОМПОЗИТОВ

А.Н. Яблоков, Т.Н. Вахнина

*ФГБОУ ВПО Костромской государственный технологический
университет*

Рассмотрен вопрос об участии добавки серы в углублении процесса поликонденсации карбаминоформальдегидного связующего. Исследовано влияние доли добавки серы на потерю массы при горении и водопоглощение отвержденного связующего.

Карбаминоформальдегидное связующее (КФС) является самым распространенным в мировой практике клеевым материалом для производства древесно-плитных композитов. Однако без модифицирующих добавок материалы на основе КФС имеют эксплуатационные показатели, позволяющие эксплуатировать их только внутри помещения. Плитные материалы на КФС также имеют повышенную потерю массы при горении, то есть низкую огнезащищенность.

К основным требованиям, предъявляемым к плитным материалам, предназначенным для использования в строительных конструкциях, относятся прочностные показатели, стойкость к воздействию воды и влаги, огнезащищенность и биостойкость. Прочность при статическом изгибе, стойкость к воздействию воды и влаги являются эксплуатационным показателем, а огнезащищенность относится к приоритетным показателям безопасности.

Важным требованием при изготовлении плит строительного назначения с необходимыми эксплуатационными характеристиками и со сниженной потерей массы при горении является создание условий, при которых вносимые добавки не только не оказывали бы отрицательного влияния на желатинизацию (отверждение) связующего, но и были нейтральными или даже способствовали этому процессу. Совместное введение в стружечную массу связующего и модифицирующей добавки возможно только при их совместимости.

С технологической точки зрения наилучшим является способ улучшения эксплуатационных характеристик и снижения потери массы плит при горении путем создания более прочной и более термостойкой структуры отвержденного связующего, а также увеличение числа химических связей между отвержденным связующим и гидроксилами целлюлозы древесных частиц.

Перспективным является введение на стадии осмоления стружки добавок, обладающих комплексным свойством увеличения огнезащищенности плит, повышения адгезии клеевого материала к древесным частицам и углубления процесса структурообразования материала.

Одним из таких модификаторов предположительно является сера. Области применения серы достаточно широки (химическая промышленность, сельское хозяйство, медицина), причем следует отметить, что она не является дефицитной добавкой.

Растет количество серы, добываемой из недр земли, из промышленных газов, при очистке топлива. В мире сейчас уже производится на 10% серы больше, чем используется. Ей ищут новые области применения, предполагают использовать в строительной индустрии. В Канаде уже изготовлен серный пенопласт, который будет применен в строительстве шоссейных дорог и при прокладке

трубопроводов в условиях вечной мерзлоты. В Монреале построен одноэтажный дом, состоящий из необычных блоков (70% песка и 30% серы), причем по прочности и стойкости они не уступают цементным. Появились сведения и о других строительных материалах, содержащих серу. С помощью серы можно получать отличные асфальтовые покрытия, способные при сооружении автострад заменять трехкратное количество гравия [3].

Свойства серы как герметика, пропиточного и клеящего материала, обусловлены ее структурными особенностями. При обычных условиях сера находится в твердом состоянии. Ее относительная твердость по десятибалльной шкале, предложенной немецким геологом Ф. Моосом, составляет 1 – 2.

Кристаллическая структура серы представлена двумя аллотропными формами: ромбической и моноклинной. Ромбическая сера – лимонно-желтого цвета, плотностью $2030 - 2090 \text{ кг/м}^3$, температура плавления $112,8^\circ\text{C}$. Моноклиническая сера – медно-красного цвета, плотностью $1960 - 1990 \text{ кг/м}^3$, температура плавления $119,3^\circ\text{C}$. Обе формы серы образованы восьмичленными циклическими молекулами. Переход из одной формы в другую является экзотермическим. При резком охлаждении расплава сера переходит в полимерную форму [5].

Молекулярное строение серы резко меняется в интервале температур $155 - 160^\circ\text{C}$, вместо восьмиатомных колец появляются открытые цепи, которые при дальнейшем увеличении температуры до 200°C распадаются на отдельные звенья. При снижении температуры процесс повторяется в обратном порядке.

Возможность участия серы в образовании полимерных структур отверждаемого связующего обусловлена высокой энергией связи между атомами C–S, N–S; она сопоставима с энергией связи C–N в основной цепи отвержденного связующего, то есть составляет около 280 кДж/моль [4].

Это дает возможность выдвинуть предположение об участии серы в создании связей между гидроксилами целлюлозы и отверждаемым связующим.

В процессе прессования древесного композита многофазная система, состоящая из древесины, карбамидоформальдегидного связующего, воды (в древесных частицах и связующем) и воздуха (в древесных частицах и порах стружечного брикета) в результате сложных реакций, протекающих под действием температуры и давления, преобразуется в материал с иными физико-механическими свойствами.

Процесс образования материала основан на переходе карбамидоформальдегидного связующего в неплавкое и нерастворимое состояние.

Теоретические исследования [2] позволяют предположить, что модель отвержденной карбамидоформальдегидной смолы выглядит следующим образом (рис. 1).

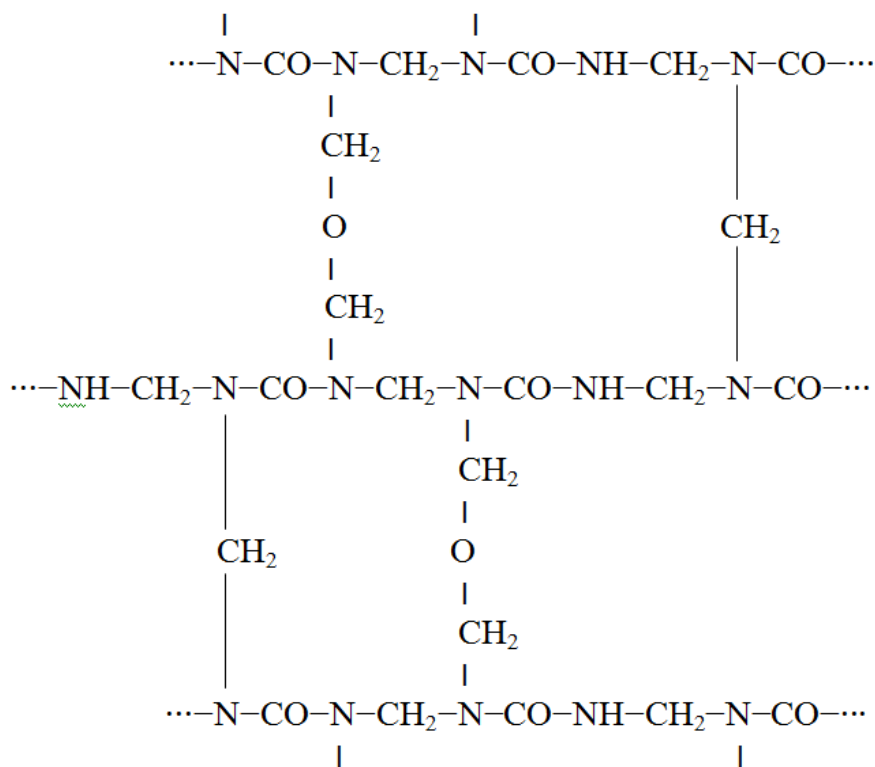


Рис. 1. Модель отвержденной карбамидоформальдегидной смолы

Низкие эксплуатационные показатели композитов на КФС обусловлены слабыми поперечными связями между основными цепями отвержденного связующего и малым количеством связей между гидроксилами целлюлозы и полимером.

Требуемые прочностные и другие эксплуатационные характеристики материала могут быть достигнуты путем внесения модифицирующей добавки серы для повышения адгезионной прочности связующего и древесных частиц и создания более прочной пространственной структуры отвержденного связующего.

Присоединение серы происходит или по атому соседнему с двойной связью, или по двойной связи как по ионному, так и по свободнорадикальному механизму [1]. Модели структуры отвержденной смолы, модифицированной добавкой серы, представлены на рис. 2 и 3.

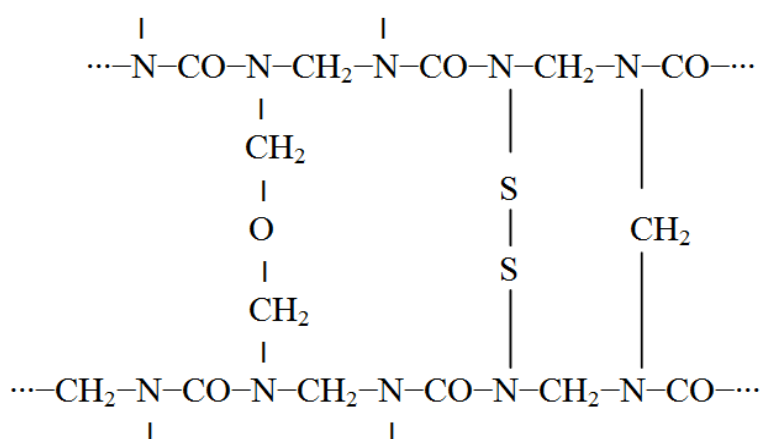


Рис. 2. Модель отвержденной карбамидоформальдегидной смолы с добавкой серы

Выдвинутая в работе гипотеза об участии добавки серы в создании связей между гидроксилами целлюлозы и отверждаемым связующим требует экспериментального подтверждения.

Экспериментальное подтверждение участия добавки серы в полимеризации КФС было получено в ходе исследования, проводимом на кафедре МТД КГТУ.

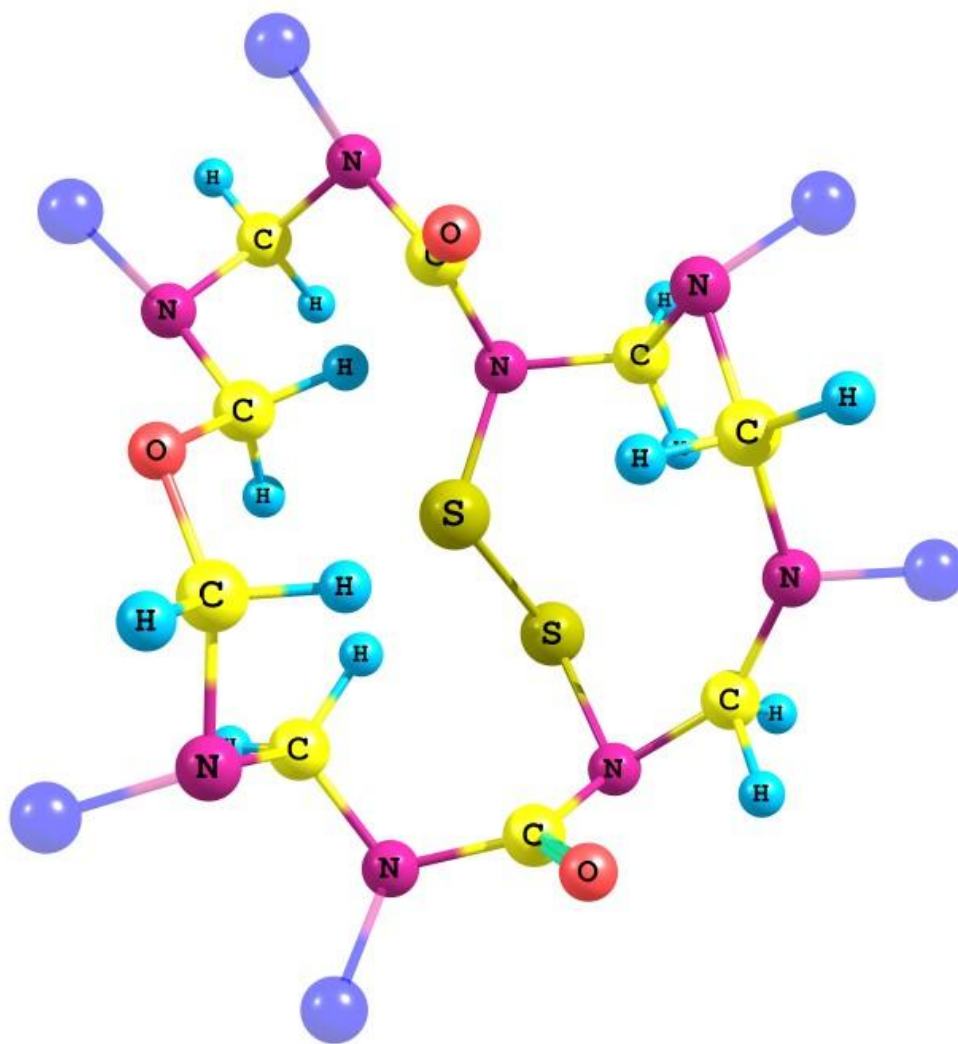


Рис. 3. Пространственная модель структуры отвержденной карбаминоформальдегидной смолы, модифицированной добавкой серы

Для исследования влияния добавки серы на процесс поликонденсации КФС был проведен эксперимент для определения водо- и термостойкости отвержденного связующего.

Образцы карбаминоформальдегидного связующего отверждались при температуре 100 °С и 170 °С. Наименьшая температура в реальных условиях процесса прессования ДСтП соответствует температуре в центре древесно-стружечного брикета, наибольшая – температуре на поверхности брикета. Таким образом, были исследованы водо- и термостойкость связующего, отвержденного в разных температурных условиях.

Изменения массы образцов отвержденного связующего после пребывания в воде в течение двух часов представлены в табл. 1. Потеря массы образцов, отвержденных при температуре 100 °С и 170 °С, при термическом воздействии представлена в табл. 2, 3.

Таблица 1

Изменение массы отвержденного связующего после пребывания в воде

Температура отверждения, °С	Изменение массы, Δm , %	
	без добавки серы	с добавкой серы
100	8,73	7,60
170	37,31	34,78

Таблица 2

Потеря массы при термическом воздействии образцов связующего,
отвержденных при температуре 100°С

Температура испытания, °С	Потеря массы, %	
	без добавки серы	с добавкой серы
100	4,65	6,06
150	9,71	6,85
1200	18,67	23,23

Таблица 3

Потеря массы при термическом воздействии образцов связующего,
отвержденных при температуре 170°С

Температура испытания, °С	Потеря массы, %	
	без добавки серы	с добавкой серы
100	4,68	3,88
150	5,80	5,05
1200	29,26	20,27

У образцов отвержденного связующего при температуре 100 °С не выявлено положительного влияния добавки серы на термостойкость. Для связующего отвержденного при температуре 170 °С термостойкость с добавкой серы выше при любой температуре нагрева.

Это позволяет сделать вывод о том, что добавка серы при температуре отверждения 105° не оказывает положительного влияния. По-видимому, температуры отверждения недостаточно, чтобы исходный восьмигранник молекулы серы распадался на звенья, способных к полимеризации и созданию упрочненных связей.

Поскольку потеря массы при горении образцов отвержденного связующего с добавкой серы уменьшилась, ДСтП, модифицированные добавкой серы, будут иметь пониженную потерю массы при горении.

Водостойкость отвержденного связующего меньше при любой температуре отверждения. Это доказывает, что добавка серы блокирует носители гидрофильных свойств в отвержденном связующем – метилольные группы ($-\text{CH}_2\text{OH}$), таким образом снижая водопоглощение связующего.

Проведенные экспериментальные исследования на малых образцах отвержденного КФС с модифицирующей добавкой серы (и контрольных – без добавки) подтверждают теоретические исследования процесса структурообразования связующего и вывод об углублении поликонденсации КФС при добавке серы.

Библиографический список

1. Азаров В.И. Химия древесины и синтетических полимеров / В.И. Азаров, А.В. Буров, А.В. Оболенская – СПб.: Издательство «Лань», 2010. – 624 с.
2. Мидлдман С. Течение полимеров : пер. с англ. / под ред. А. Я.

- Малкина. – М.: Мир, 1971. – 259 с.
3. Сера [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.topreferats.ru/chemistry/table6434.html>
 4. Тагер А. А. Физикохимия полимеров / А. А. Тагер. – М.: Химия, 1978. – 544 с.
 5. Хрулев В. М. Современные представления о структурообразовании древесных композиционных материалов / В. М. Хрулев, Н. А. Машкин, М. Г. Мальцев // Композиционные строительные материалы. Теория и практика: Тр. Междунар. конф. – Ч. 2. – Пенза: Приволжский дом знаний, 2000. – с. 138 – 140.

A.N. Iablokov, T.N. Vahnina