

УДК 678.652'41'21:674.815-41

*В. В. Глухих, В. Г. Бурядин, В. Б. Войт,  
Э. Б. Лобанова*

(Уральская государственная лесотехническая академия)

## **ВЛИЯНИЕ СТАРЕНИЯ КАРБАМИДНЫХ СМОЛ НА ИХ СВОЙСТВА И СВОЙСТВА ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ**

*Исследованы два промышленных образца карбамидоформальдегидных смол с молярным соотношением Ф:К, равным 1,18 и 1,51, полученных по непрерывной жидкофазной технологии. Установлено, что при длительном их хранении происходит рост содержания метилольных групп и снижение концентрации третичных амидных групп, в то время как содержание свободного формальдегида практически не изменяется. Изменения функционального состава КФС при длительном ее хранении приводит к увеличению вязкости смолы и времени желатинизации.*

Для большинства марок карбамидоформальдегидных смол (КФС), используемых в производстве древесных плит, гарантийный срок хранения не превышает двух месяцев [1]. Из практики работы промышленных предприятий известны многочисленные случаи, когда КФС значительно изменяли свои свойства и в более короткие сроки. В условиях нестабильного промышленного производства в нашей стране важное значение приобретает изменение свойств КФС при их длительном хранении, в том числе за пределами гарантийных сроков хранения смол. Причины же нестабильности свойств КФС еще мало изучены. По мнению немецких ученых [2], особенно важно исследование стабильности при хранении смол, полученных при пониженном общем молярном избытке формальдегида к карбамиду (Ф : К).

Целью данной работы являлась оценка изменений функционального состава, физико-химических и технологических свойств КФС при их хранении, исследование влияния этих изменений на свойства древесностружечных плит (ДСтП).

Для исследований были взяты промышленные образцы смол, произведенных производственным кооперативом "Полимер" (г. Нижний Тагил) по непрерывной жидкофазной технологии с Ф : К, равном 1,51 (образец N 1) и 1,18 (образец N 2), которые хранились в комнатных условиях при температуре  $(18 \pm 3)^\circ\text{C}$ . Различие в образцах Ф : К обеспечивалось массой второй порции карбамида, вводимого на стадии доконденсации по технологии синтеза смолы марки КФ-МТ-15.

Средние арифметические значения результатов определения показателей физико-химических свойств КФС (при двух повторных измерениях) приведены в табл. 1. Средние арифметические значения свойств лабораторных образцов однослойных ДСТП толщиной 16 мм, изготовленных при традиционных технологических режимах [3] из нефракционированной древесной стружки, полученной на станках ДС-7 из смеси древесины лиственных и хвойных пород в равном соотношении, приведены в табл. 2. С каждым образцом смолы изготавливалось по два образца ДСТП. Результаты определения функционального состава КФС методом ИК-спектроскопии [4] с учетом содержания азота в смолах по Кьельдалю [5] приведены на рис. 1...3.

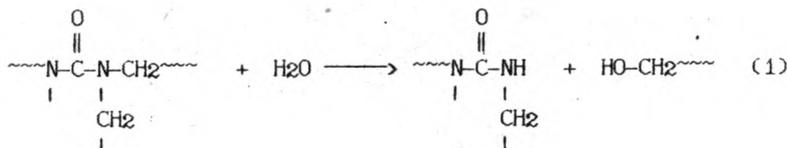
Анализ полученных результатов экспериментов показывает, что снижение соотношения  $\Phi : K$  в КФС за счет увеличения количества карбамида, вводимого при их синтезе на стадии доконденсации, ухудшает стабильность свойств смол при длительном хранении. В течение гарантийного срока хранения (45 суток) смола с  $\Phi : K = 1,18$  (N 2) удовлетворяет всем требованиям ТУ 6-06-12-88.

Однако через 14 недель после изготовления смолы значительно ухудшаются ее показатели вязкости и времени желатинизации при 100°C по ГОСТ 14231-88. В эти же сроки заметно падает скорость желатинизации и у смолы с  $\Phi : K = 1,51$  (N 1).

Данные табл. 1 и рис. 1...3 говорят о том, что при хранении КФС динамика изменения концентраций их основных функциональных групп различна.

Учитывая, что содержание свободного формальдегида в КФС практически не изменяется при их хранении до 16 недель (табл. 1), можно считать, что колебательный характер изменения концентрации метилольных (рис. 1) и амидных групп (рис. 2) в смолах обусловлен соотношением скоростей реакций гидролиза и конденсации [6].

Падение концентрации третичных амидных групп (ТА) и рост концентрации метилольных групп (МГ) в КФС при хранении смол до 12 недель можно объяснить преобладанием реакций гидролиза:



Показатели физико-химических свойств КЭС по ГОСТ 14231-88  
Таблица 1

Параметр	Значение показателя образца смолы при сроке ее хранения, недели											
	№ 1						№ 2					
	I	9	I2	I4	I6	I	9	I2	I4	I6	I	9
Массовая доля свободного формальдегида, %	0,26	0,24	0,26	0,33	0,11	0,15	0,14	0,18	0,19	0,11	0,19	0,11
Массовая доля сухого остатка, %	69	70	68	68	75	73	73	69	68	75	68	75
Условная вязкость по ВЗ-4, с	65	75	66	69	65	51	75	72	90	213	90	213
pH	9,1	8,7	-	-	-	8,0	7,6	-	-	-	-	-
Время желатинизации при 100°С, с	60	57	62	118	213	70	75	69	133	152	133	152

Показатели физико-механических свойств древесностружечных плит  
Таблица 2

Показатель	Значение показателя ДСТП при сроке хранения образца смолы, недели										
	# 1					# 2					
	1	9	12	14	16	1	9	12	14	16	
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	751	733	761	684	711	730	751	780	681	697	
Предел прочности при изгибе, МПа	33	33	33	47	40	30	32	30	39	30	
Предел прочности при растяжении перпендикулярно плоскости плиты, МПа	1,61	1,17	-	-	-	1,69	1,06	-	-	-	
Разбухание по толщине за 24 ч, %	17	19	17	29	13	23	24	23	32	50	
Водопоглощение за 24 ч, %	62	53	62	89	70	67	56	67	81	62	

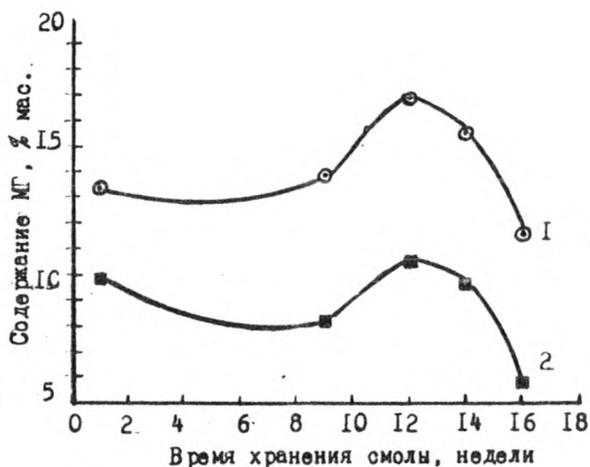


Рис. 1. Влияние времени хранения КФС на содержание метилольных групп в образцах смол : 1 - N 1; 2 - N 2

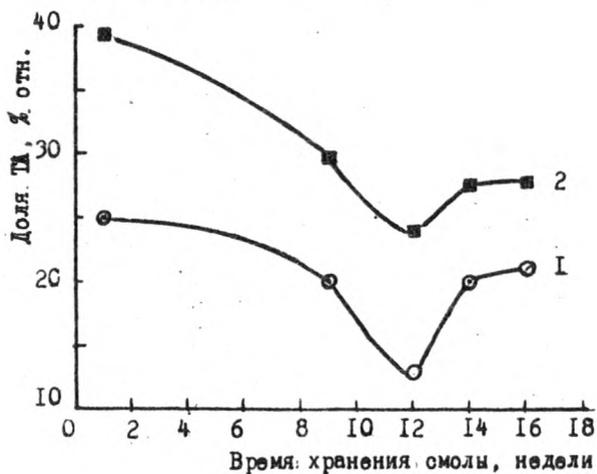


Рис. 2. Влияние времени хранения КФС на долю третичного азота в амидных группах : 1 - N 1; 2 - N 2

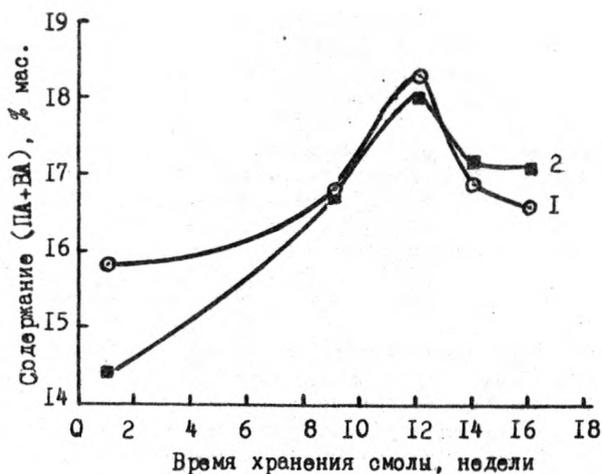
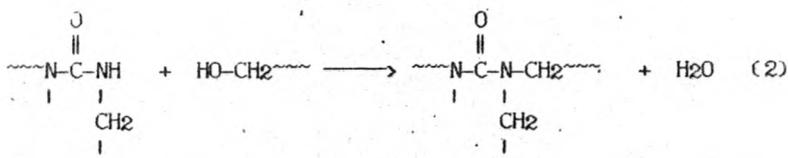


Рис. 3. Влияние времени хранения КФС на содержание первичных и вторичных амидных групп в образцах смол : 1 - N 1; 2 - N 2

После 12 недель хранения смол в них, видимо, преобладают реакции конденсации, в том числе:



Это приводит к росту в КФС концентрации третичных амидных групп, уменьшению концентрации метилольных групп и увеличению сухого остатка (табл. 1). Измерения, выполненные по методике работы [7], показывают прирост сухого остатка смол на 10...15% при их длительном хранении.

Несмотря на значительное различие содержания общего азота в образцах смол N 1 и N 2 (соответственно 21,02 и 23,71% мас.), через 9 недель хранения у них становится примерно одинаковой (рис. 3) концентрация первичных и вторичных амидных групп (ПА+ВА).

Поэтому можно считать, что при длительных сроках хранения этих образцов КФС на скорость их отверждения заметное влияние оказывает только концентрация метилольных групп. Подтверждением этому могут служить данные по времени желатинизации смол при 100°C с 1% хлорида аммония (табл. 1).

Однако, если сравнить функциональный состав и время желатинизации каждой КФС в разные сроки их хранения, то можно отметить следующее. Смола N 1 через 14 недель ее хранения, имея большее содержание свободного формальдегида, метилольных групп, а также первичных и вторичных амидных групп, по сравнению со "свежей" смолой (через 1 неделю хранения), желатинизируется при 100°C вдвое медленнее. Аналогичная картина наблюдается и для смолы N 2.

Изменения функционального состава образца N 2 сопровождаются, а образца N 1 не сопровождаются изменениями вязкости смол при 20°C.

Оценивая полученные результаты, а также литературные данные [1], можно полагать, что не только химическое, но и физическое строение КФС влияет на свойства смол.

Влияние старения КФС на физико-механические свойства ДСТП проявляется также за пределами гарантийного срока хранения смол (табл. 2). Этому влиянию подвержены только показатели предела прочности ДСТП при растяжении перпендикулярно пласти плиты и разбухания плит по толщине (для смолы с низким значением  $\Phi : K$ ). Эти факты являются еще одним свидетельством [1] тому, что данные показатели свойств ДСТП, из всех других показателей физико-механических свойств плит, являются наиболее чувствительными к химическому строению КФС.

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что карбамидоформальдегидные смолы при хранении могут значительно изменять свой функциональный состав и это необходимо учитывать при оценке влияния КФС на технологию получения и свойства древесных композиционных материалов.

## Литература

1. ГОСТ 14231-88. Смолы карбамидоформальдегидные. Технические условия. - Введ. 01.07.89. - М.: Изд-во стандартов, 1988. - 22 с.
2. Schriever E., Roffael E. Veränderung von formaldehydarman UF-Harzen bei der Alterung // Adhasion. - 1988. - Vol. 32. - N 5. - S. 19-20, 23-24.
3. Исследование влияния фенолов на свойства мочевиноформальдегидных олигомеров и древесностружечных плит / В. М. Балакин, В. В. Глухих, Ю. Ю. Горбунова и др. // Технология древесных плит и пластиков: Межуз. сб. науч. тр. - Свердловск: УПИ, 1986. - С. 98-106.
4. Изучение процесса отверждения промышленных образцов карбамидоформальдегидных олигомеров методом ИК-спектроскопии /

Н. И. Коршунова, В. В. Глухих, С. А. Орлов, В. М. Балакин // Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн. -1992, - № 3. - С. 97-101.

5. Анализ конденсационных полимеров / Л. С. Калинина, М. А. Моторина, Н. И. Никитина, Н. А. Хачапуридзе. - М.: Химия, 1984. - 296 с.

6. Пшеницина В. П., Молоткова Н. Н., Шабдаш А. Н. О колебании концентрации метилольных групп при отверждении мочевино-формальдегидных олигомеров // Высокомолекул. соед. Б. -1986. -Т. 28, - № 6. - С. 403-405.

7. Christensen G. Analysys of functional grups in amino resin//Progr. Org. Coat.-1980.-Vol.8.-P. 211-239.

УДК 674.815-41

*Н. И. Коршунова, Н. Г. Козлова, В. М. Балакин*  
(Уральская государственная лесотехническая академия)

## **АНАЛИЗ СТАБИЛЬНОСТИ КАЧЕСТВА ПРОМЫШЛЕННЫХ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ**

*Исследованы свойства и функциональный состав промышленных карбаминоформальдегидных смол двух марок, связующего на их основе и свойства древесностружечных плит. Установлена линейная зависимость некоторых свойств ДСтП от свойств связующего.*

Свойства карбаминоформальдегидных смол, применяемых в качестве связующих в производстве древесностружечных плит (ДСтП), должны соответствовать требованиям ГОСТ или ТУ. Опыт определения физико-механических показателей и токсичности образцов ДСтП промышленного производства показал, что они часто изменяются в значительных пределах при использовании смол одной марки, но различных партий. Можно предположить, что этому способствует нестабильность свойств карбаминоформальдегидного связующего (КФС).

Данная работа посвящена исследованию взаимосвязи свойств смол и связующих на их основе со свойствами ДСтП в условиях производства Тавдинского фанерного комбината.

Объектами исследования являлись карбаминоформальдегидные смолы марок КФ-0 и КФ-0,15 собственного изготовления комбината с конечным мольным соотношением при синтезе Ф : К 1,3 и 1,2 соответственно и связующее на их основе, которое получали смешением смол КФ-0 и КФ-0,15 в соотношении по массе 1:4. Свойства смол и связующего на их основе определяли согласно требованиям ГОСТ 14231-88, а также определяли содержание метилольных групп и липкость. Трехслойные ДСтП получали в следующих условиях: