

4  
591

# Электронный архив УГЛТУ

На правах рукописи

Бурындин Виктор Гаврилович

ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ ДРЕВЕСНЫЕ  
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ  
С КАРБАМИДНЫМИ СВЯЗУЮЩИМИ

05.21.03 – технология и оборудование химической  
переработки древесины; химия древесины

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук



Екатеринбург – 2000

7.  
91

# Электронный архив УГЛТУ

Работа выполнена на кафедре технологии переработки пластических масс Уральской государственной лесотехнической академии.

Научный консультант : доктор технических наук,  
профессор, действительный  
член РАЕН Глухих В.В.

Официальные оппоненты : доктор химических наук,  
профессор, почетный член РАЕН,  
заслуженный деятель науки РФ  
Шаевич А.Б.  
доктор химических наук,  
профессор, Кучин А.В.  
доктор технических наук, профессор  
Шамаев В.А.

Ведущее предприятие      ОАО «Уралхимпласт» (г.Н-Тагил)

Защита состоится « 27 » апреля 2000 г.  
в « 10<sup>00</sup> » часов на заседании диссертационного совета Д 063.35.02 в  
Уральской государственной лесотехнической академии (г. Екатеринбург,  
Сибирский тракт, д.37, ауд.401).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уральской  
государственной лесотехнической академии.

Отзыв на автореферат ОБЯЗАТЕЛЬНО В ДВУХ ЭКЗЕМПЛЯРАХ С  
ПОДПИСЬЮ, ЗАВЕРЕННОЙ ГЕРБОВОЙ ПЕЧАТЬЮ, просим направить  
по адресу: 620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, д.37, УГЛТА,  
Ученому секретарю. Факс: (3432) 24 – 03 – 37.

Автореферат разослан «14» марта 2000 г.

Ученый секретарь

Никulina Г.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. По прогнозам ООН до 2010 г. ожидается сокращение мирового потребления пиломатериалов и увеличение потребления нетоксичных древесных композиционных материалов (ДКМ), в т.ч. древесностружечных плит (ДСтП), древесноволокнистых плит средней плотности (MDF), фанеры.

Увеличение объема производства и потребления листовых ДКМ требует улучшения качества синтетических связующих, используемых при их изготовлении. В настоящее время за рубежом и, особенно, в России в качестве связующих для изготовления ДСтП, фанеры и древесноволокнистых плит MDF используются карбамидоформальдегидные смолы (КФС), приоритетность которых сохранится в ближайшее время и в будущем.

Главным недостатком данного типа связующего является их токсичность, обусловленная выделением формальдегида. Поэтому является актуальной проблема создания экологически безопасных древесных композиционных материалов (выделяющих формальдегид на уровне цельной древесины).

Выделению формальдегида при изготовлении и эксплуатации ДКМ посвящено достаточно много работ как в России, так и за рубежом. Однако, в опубликованных работах отсутствуют сведения о способах и технологиях КФС для изготовления экологически безопасных ДКМ.

Результаты исследований, обобщенные в диссертационной работе, выполнялись в 1996-97 г.г. по федеральному гранту России "Связующие для производства экологически безопасных древесностружечных плит", в 1997-1999 г.г. по инновационной программе "Биологические системы, биотехнологические процессы и переработка растительного сырья", тема 979/1Е «Карбамидные смолы для производства безопасных композиционных материалов».

Цель и задачи работы. Цель работы - разработка и внедрение научно обоснованных технологических решений управления токсичностью и свойствами ДКМ путем изменения функционального состава КФС.

Для решения указанной цели необходимо было решить следующие задачи:

- разработать научную гипотезу управления свойствами ДКМ посредством изменения функционального состава КФС;
- разработать новый способ синтеза и технологию получения КФС;
- разработать способ получения нового карбамидоформальдегидного предконденсата (КФПК);
- исследовать закономерность влияния функционального состава КФПК на свойства КФС и ДКМ;
- разработать и провести анализ статистических моделей, учитывающих влияния функционального состава КФПК, технологических факторов при синтезе КФС на свойства ДКМ.

Методики исследований. Для изучения функционального состава и свойств КФПК, КФС и ДКМ использовались традиционные и вновь разрабо-

# Электронный архив УГЛТУ

танные методики титриметрии, ИК- и ЯМР-спектроскопии, термического и термомеханического анализа, высокоэффективной жидкостной хроматографии и др. При исследовании свойств ДКМ применялись стандартные методы.

Научная новизна. В работе впервые получены следующие научные результаты :

- предложена научная гипотеза о возможности управления свойствами ДКМ изменением функционального состава КФС;
- теоретически и экспериментально доказана возможность управления свойствами ДКМ посредством изменения функционального состава КФС;
- разработан способ получения нового КФПК,
- разработан способ получения новых КФС на основе КФПК, позволяющих получать экологически безопасные ДКМ;
- получены новые экспериментально-статистические модели экологически безопасных ДКМ, функционального состава и свойств новых КФС от значений технологических факторов синтеза смол;
- получены экологически безопасные ДСтП и фанера;
- получены новые КФПК и КФС.

Автор выносит на защиту следующие основные положения :

- научную гипотезу о возможности управления свойствами ДКМ изменением функционального состава КФС;
- способ, закономерности и технологию получения КФПК различного химического состава;
- способ, закономерности и технологию синтеза новых КФС;
- закономерности влияния функционального состава КФПК на свойства КФС;
- новые экспериментально-статистические модели свойств КФС, ДКМ,
- закономерности влияния функционального состава новых КФС на свойства ДКМ.

Практическая значимость работы. Результаты исследований нашли и могут найти применение в промышленности для следующих целей :

- производство экологически безопасных ДКМ с карбамидными связующими,
- управления свойствами ДКМ при их производстве;
- производство КФС требуемого функционального состава, предназначенных для изготовления экологически безопасных ДСтП и фанеры;
- производство КФПК требуемого химического состава.

Внедрение результатов исследований. На основании проведенных исследований была разработана техническая документация (технологические регламенты, технологические инструкции, технические условия), что позволило пустить в эксплуатацию в 1994 г. производство КФПК на ОАО «Уралхимпласт» (г.Н-Тагил), а также организовать выпуск новых марок КФС. Технология получения КФПК позволила использовать рассыпной карбамид, что привело к снижению себестоимости продукции в среднем на 20 % и повысило ее конкурентоспособность. За период с августа 1994 г. по декабрь 1999 г. произведено более 43 000 т КФПК и около 45 000 т различных марок КФС.

## Электронный архив УГЛТУ

Новые КФС, полученные с использованием КФПК, внедрены на предприятиях по производству ДСтП: Интершпан (Венгрия) - ДСтП класса Е0 ; АО ДСП (г. Екатеринбург) - ДСтП класса Е0.

Проведенные промышленные испытания свидетельствуют о конкурентоспособности отечественных новых КФС (ПКП-11, КФ-Ж(ФН) и др.) и экологически безопасных ДКМ на мировом рынке.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены на 9 научно-технических конференциях, семинарах, в т.ч. на 6 международных: II междунар. Симпозиум «Строение, свойства и качество древесины-96» (Мытищи, МГУЛ, 1996), XIII and XIV Symposium "Adhesives in woodworking industry (Vinne, Slovakia, 1997 and 1999), Conference on Organic Chemistry: International memorial I. Postovsky (Ekaterinburg, 1998), II Symposium "Vybrane procesy pri chemichom spracuvani dreva" (Zvolen, Slovakia, 1998).

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 43 научных трудах. По материалам работы получено 6 патентов РФ и 1 Европейский патент.

Личное участие автора. Вклад автора состоял в разработке и постановке исследований, проведении теоретических работ, анализе и обобщении результатов, непосредственном участии в экспериментах, внедрении полученных результатов.

Объем и структура диссертации. Диссертация включает в себя 261 стр. машинописного текста, 74 рис., 84 табл., список литературы из 189 наименований и состоит из введения, шести глав, общих выводов и приложений.

### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР.** Проблема токсичности древесных композиционных материалов на основе карбамидоформальдегидных связующих до сих пор остается актуальной, несмотря на то, что ее решением занимаются достаточно продолжительное время. Отмечается большое число физико-химических процессов, которые определяют выделение формальдегида из ДКМ.

Основным направлением получения малотоксичных ДКМ является уменьшение общего мольного соотношения формальдегид : карбамид (Ф:К) в КФС, применение КФС, синтезированных с применением различных добавок (модификаторов, акцепторов формальдегида и др.) или изменение технологии изготовления ДКМ, что приводит к повышению их себестоимости.

Приводятся литературные данные о методах получения, химическом строении и свойствах малотоксичных КФС. Отмечается, что среди факторов, оказывающих влияние на выделение формальдегида из ДКМ, является функциональный состав карбамидоформальдегидных олигомеров, который формируется при синтезе КФС и может изменяться в процессе хранения смол. Приведены известные количественные зависимости влияния параметров функционального состава КФС на свойства ДСтП классов Е2 и Е1.

Указывается, что на функциональный состав и свойства КФС влияют способы синтеза смол и большое число технологических факторов. Отмеча-

# Электронный архив УГЛТУ

ется, что в источниках научно-технической информации отсутствуют публикации о синтезе КФС, в том числе соконденсацией карбамида и формальдегида с мономерами линейного и циклического строения, позволяющих получать экологически безопасные ДКМ по традиционной технологии.

## ГЛАВА 2. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Ряд ученых считают, что выделение формальдегида из ДКМ в значительной степени определяется химическим составом КФС. Однако в литературе отсутствуют данные по установлению количественных зависимостей между функциональным составом КФС и свойствами ДКМ с целью изготовления экологически безопасных ДКМ.

В диссертации Глухих В.В. установлена линейная корреляция между выделением формальдегида из ДСтП и содержанием некоторых групп в КФС, но не предложен способ получения смолы требуемого состава.

В работе рассмотрена новая научная гипотеза, которая заключается в возможности получения экологически безопасных ДКМ с КФС за счет создания оптимального функционального состава смол. При оптимальном функциональном составе КФС в смоле должно находиться определенное количество метилольных групп (МГ), которые должны участвовать в процессах отверждения карбамидоформальдегидного олигомера (КФО) и адгезионном взаимодействии с древесиной, обеспечивая механическую прочность ДКМ. Повышенное содержание в смоле амидных групп с подвижными атомами водорода должно увеличивать вероятность образования метиленовых групп при отверждении и участие в реакциях со свободным формальдегидом. Увеличение доли метиленовых групп в смоле способствует повышению адгезионного взаимодействия с древесиной.

С целью обоснования необходимости регулирования функционального состава КФС нами были проведены исследования о его влиянии на взаимодействие смолы с древесным наполнителем. Для этого у КФС, имеющих известный функциональный состав, были определены поверхностное натяжение и краевой угол смачивания и рассчитаны по этим данным работа адгезии, когезии и смачивания. С использованием корреляционного и регрессионного методов анализа были установлены зависимости полученных параметров от функционального состава КФС (см. рис.2.1, 2.2).

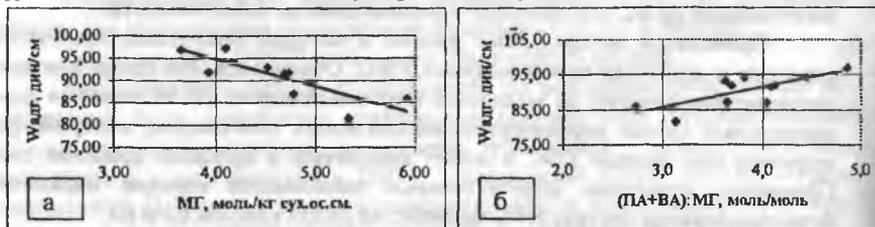


Рис 2.1. Зависимость работы адгезии от : а – содержания метилольных групп в КФС ( $r=-0,839$ ); б – мольного соотношения (ПА+ВА)/МГ в КФС ( $r=0,760$ )

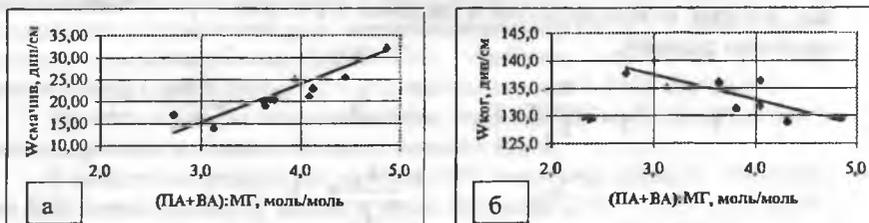


Рис.2.2 Зависимость работы смачивания (а) и работы когезии (б) от соотношения (ПА+ВА)/МГ в КФС

Полученные результаты показывают, что изменяя содержание функциональных групп в КФС можно регулировать адгезионное взаимодействие смолы с древесным наполнителем. Кроме того, взаимодействие КФС и древесины является важным не только для обеспечения требуемых физико-механических свойств ДКМ, но от адгезионного и когезионного взаимодействия КФС с поверхностью древесных частиц зависят ряд технологических параметров при их изготовлении (например, транспортабельность стружечного ковра (пакета) при производстве ДСтП).

Исходя из общих закономерностей процесса поликонденсации формирование химического строения готовых КФС, их функциональный состав, молекулярная масса должны определяться содержанием и соотношением мономерных продуктов, образующихся на первой стадии синтеза КФО. Это предположение согласуется с известной гипотезой иностранных ученых, предполагающих, что на щелочной стадии конденсации карбамида и формальдегида имеется больше возможностей в изменении структуры КФО, чем на кислой стадии поликонденсации. Рассчитанная нами зависимость средней числовой степени поликонденсации ( $X_n$ ) от начального мольного соотношения Ф:К при синтезе КФС представлена на рис.2.3.

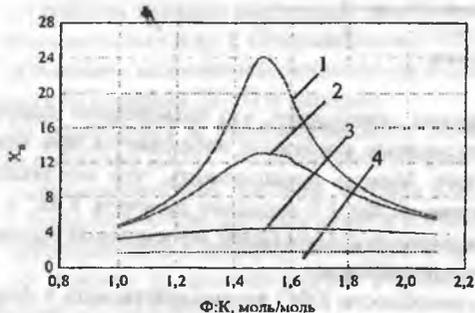
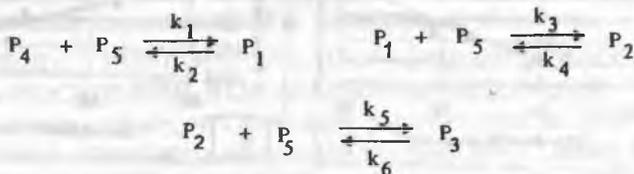


Рис.2.3. Зависимость числовой степени поликонденсации от начального мольного соотношения Ф:К при различных значениях констант равновесия ( $K_p$ ):  $K_p=1400$  (1);  $K_p=400$  (2);  $K_p=40$  (3);  $K_p=4$  (4)

С целью определения состава начальных продуктов конденсации, участвующих в реакции поликонденсации, в зависимости от мольного соотношения Ф:К были проведены исследования кинетических закономерностей взаимодействия карбамида и его метилольных производных с формальдеги-

дом, которые можно представить системой обратимых параллельно-последовательных реакций :



где  $P_1$  – метилкарбамид (МК);  $P_2$  – диметилкарбамид (ДМК);  $P_3$  – триметилкарбамид (ТМК);  $P_4$  – карбамид;  $P_5$  – формальдегид.

Данную схему реакций можно описать системой дифференциальных уравнений, решение которой методом Рунга-Кутты 4-5-го порядка позволяет рассчитать при известных значениях констант скорости изменение концентрации формальдегида, карбамида и его метиловых производных во времени. Результаты произведенных нами расчетов по определению равновесных концентраций формальдегида, карбамида и его метиловых производных при разных начальных мольных соотношениях  $K$  и  $\Phi$  представлены на рис.2.4.

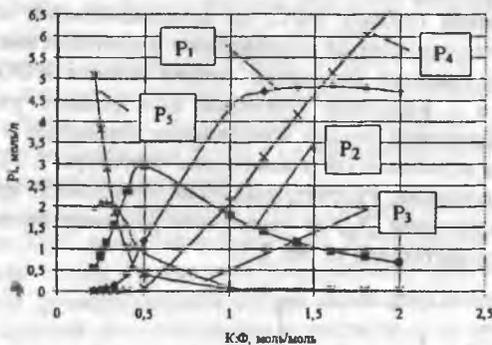


Рис.2.4. Зависимость изменения концентрации формальдегида, карбамида и его метиловых производных ( $P_i$ ) от мольного соотношения  $K:\Phi$

Анализ полученных данных показывают, что повышенное содержание моно- и диметиловых производных карбамида наблюдается при мольном избытке карбамида ( $K:\Phi \geq 1,0$ ). Можно предположить, что использование КФПК с мольным соотношением  $K:\Phi \geq 1,0$  позволит получать КФС с меньшим содержанием МГ и повышенным содержанием метиленовых групп и реакционноспособных амидных группировок.

С целью определения способности КФО взаимодействовать с формальдегидом были проведены квантово-химические расчеты возможных групп и группировок, которые могут находиться в структуре макромолекул олигомера. Для расчета использовался метод AM1 (модифицированный метод MNDO, учитывающий возможность образования соединениями водородных связей). Полученные новые данные по нуклеофильности атома азота в реак-

## Электронный архив УГЛТУ

циях метилолирования карбамида и его производных, которые позволяют их расположить в следующий ряд : метилендикарбамид (МДК) > урон > монометилолметилендикарбамид (ММ(МДК)) > карбамид > триазинон. Из этих данных следует, что в структуре КФС необходимо иметь МДК фрагменты.

Имеется линейная корреляционная связь между константой скорости метилолирования и величиной заряда на атоме азота.

В известных технологиях синтеза КФС начальное мольное соотношение К:Ф можно изменять только в узких пределах (0,55 – 0,47 моль/моль), следовательно и состав мономеров в начале процесса также изменяется незначительно (см.рис.2.4) и, соответственно, трудно получить смолы с низким содержанием МГ, с высоким содержанием реакционноспособных амидных групп. Экспериментальным подтверждением теоретического обоснования служат результаты оптимизации синтеза КФС марки КФ-МТ-15, проведенные в промышленных условиях в цехе №15 ОАО «Уралхимпласт». КФС, полученная при оптимальных условиях, позволяет изготавливать ДСтП с уровнем выделения формальдегида 10-15 мг/100 г. При этом незначительно изменяется и функциональный состав: мольное соотношение (ПА+ВА)/МГ составляет 3,1, для КФ-МТ-15, полученной в обычных условиях, - 2,7.

В работе для достижения поставленной цели (изготовление экологически безопасных ДКМ) была поставлена задача: разработать новый способ и технологию производства КФС, позволяющую получать смолы требуемого функционального состава, и выбраны следующие направления исследований:

а) разработать новый продукт конденсации карбамида (К) и формальдегида (Ф) с мольным избытком карбамида – карбамидоформальдегидный предконденсат (КФПК);

б) изучить закономерности влияния технологических факторов получения КФПК на его свойства;

в) разработать новый способ получения КФС требуемого функционального состава на основе КФПК;

г) оценить влияние некоторых химических группировок (МДК, уроновых, триазиновых и др.), содержащихся в КФС, на свойства ДСтП;

д) оценить возможность применения новых КФС для изготовления экологически безопасных ДСтП и фанеры;

е) разработать и проанализировать экспериментально-статистические модели «свойства ДКМ – технологические факторы синтеза КФС», «свойства КФС – технологические факторы синтеза КФС», «функциональный состав КФС – технологические факторы синтеза КФС»;

ж) разработать и внедрить технологию производства КФПК и КФС;

з) освоить в промышленных условиях производство экологически безопасных ДСтП и фанеры.

### ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА НОВОГО СПОСОБА СИНТЕЗА КФС ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ДКМ

В главе 2 теоретически обоснована возможность регулирования функционального состава КФС путем изменения состава начальных продуктов

## Электронный архив УГЛТУ

взаимодействия карбамида и формальдегида в начале процесса поликонденсации. Для решения поставленной задачи предложено предварительное получение КФПК.

При разработке способа и технологии производства нетоксичных КФС с применением КФПК для создания экологически безопасных ДКМ были изучены технологические свойства КФПК и влияние ряда факторов, данные о влиянии которых на свойства смол в литературе отсутствуют (соотношение К:Ф в КФПК, применение аммиака в качестве регулятора рН и др.).

Для установления влияния количества аммиака и мольного соотношения исходных компонентов были изучены КФПК с мольным соотношением К:Ф от 2:1 до 1:1 и содержанием аммиака 0,027 – 0,165 моль/моль формальдегида, с использованием которых получены КФС и изготовлены ДСтП.

На основании проведенных исследований установлено, что с увеличением количества аммиака в КФПК увеличивается предельная смешиваемость КФС с водой и время желатинизации при 100°С с 1 % хлористого аммония с 84 до 140 с, причем при расходе аммиака выше 0,110 моль/ моль формальдегида при отверждении образуется паста, а также увеличивается разбухание ДСтП. Увеличение мольного соотношения К:Ф в КФПК приводит к уменьшению времени желатинизации у КФС, полученных на их основе, но возрастает выделение формальдегида из ДСтП. По классу эмиссии формальдегида плиты можно отнести к классам Е1 и Е2, а по физико-механическим показателям плиты удовлетворяют требованиям ГОСТа 10632-89 на ДСтП марок П-А или П-Б.

Изучены технологические свойства КФПК в зависимости от мольного соотношения К:Ф, типа регулятора рН, температуры и др.

Зависимость устойчивости раствора КФПК от мольного соотношения К:Ф имеет экстремальный характер. Больше время хранения имеют растворы КФПК с использованием смешанного катализатора. С увеличением температуры раствора КФПК продолжительность его хранения уменьшается ( $\tau = 22$  сут при 20°С,  $\tau = 2,7$  сут при 40°С).

Увеличение содержания аммиака приводит к увеличению сроков хранения КФПК (рис.3.1).

Изучен химический состав КФПК при различном мольном соотношении К:Ф методом ВЭЖХ (рис.3.2).

Максимальное содержание моно- и диметилкарбамида наблюдается через 2,5-3 ч после приготовления КФПК при температуре 20-25°С, а затем происходит медленное их снижение за счет их вторичной конденсации. Причиной изменения состава КФПК при длительном его хранении в основном являются процессы поликонденсации между карбамидом и его метилольными производными, которые могут проходить и при рН = 7-8.

<sup>1</sup> Сравнение рассчитанных значений концентраций К, ММК и ДМК с

экспериментально определенными методом ВЭЖХ показывает, что имеет достаточно хорошее их совпадение (табл.3.2).

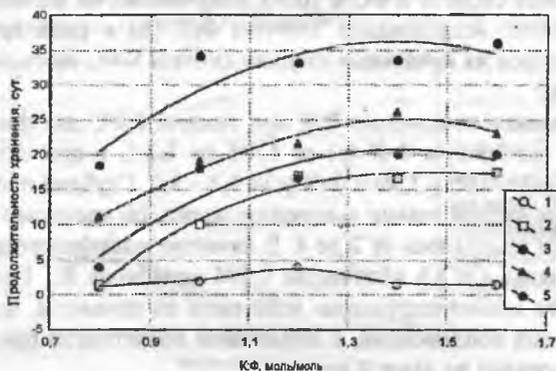


Рис. 3.1. Зависимость продолжительности хранения КФПК от мольного соотношения К:Ф при различном расходе аммиака (моль/моль формальдегида):  
1 - 0,022 ; 2 - 0,055 ;  
3 - 0,077 ; 4 - 0,110 ;  
5 - 0,165

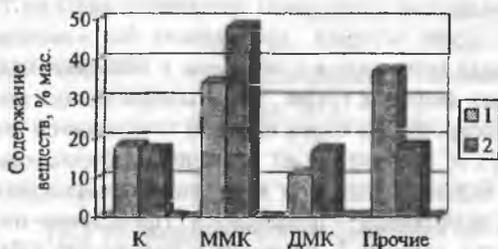


Рис. 3.2. Содержание веществ (% мас.) в КФПК с мольным соотношением К:Ф, равным 1,6, при использовании катализатора: 1 – смешанного; 2 – гидроксида натрия

Таблица 3.2  
Содержание карбамида и его метилольных производных при хранении КФПК-16 через 72 час (рН 7-8, смешанный катализатор)

	Состав КФПК, % мас. (от max содержания компонента)		
	К	ММК	ДМК
Расчетные	64,8	65,4	66,5
Экспериментальные	66,6	64,7	64,2

Таким образом, по результатам исследований установлено влияние мольного соотношения К:Ф и количество аммиака в КФПК на свойства КФС и ДСТП на их основе и показано, что при разработке экспериментально-статистических моделей следует использовать следующие области изменения факторов для получения КФПК: мольное соотношение К:Ф в диапазоне 1,0-1,6 и количество аммиака не более 0,066 моль/моль формальдегида.

По данным аналитического обзора следует, что наиболее изучено влияние на свойства ДСТП общего мольного соотношения Ф:К (о) при

синтезе КФС. Влияние же начального мольного соотношения Ф:К (н) практически не исследовалось, хотя этот фактор может иметь важное значение для формирования свойств КФС и ДКМ, полученных на их основе. Поэтому было проведено исследование влияния Ф:К (н) и ряда других технологических факторов на начальных стадиях синтеза КФС на свойства смол, ДСтП и фанеры.

Начальное мольное соотношение Ф:К при синтезе КФС для фанеры варьировалось от 2:1 до 1,8:1, а Ф:К (о) от 1,4:1 до 1,2:1, а при синтезе КФС для ДСтП : Ф:К (н) = 2,05 – 1,90 и Ф:К (о) = 1,3 – 1,0. Глубина процесса поликонденсации на кислой стадии контролировалась по «водному числу», значение которого изменялось от 2 до 4. В качестве модификатора использовали этиленгликоль (ЭГ) в количестве 0,004 моль/моль К. Применение ЭГ связано с его стабилизирующим действием на процессы, протекающие во время кислой конденсации, и снижением вероятности преждевременного гелеобразования на данной стадии.

Снижение мольного соотношения Ф:К (н) при синтезе КФС для изготовления фанеры с 2:1 до 1,8:1 при значении водного числа равном 2 и Ф:К (о) = 1,2 приводит к уменьшению содержания третичного азота на 7 %, а содержание метилольных групп остается практически без изменения. Очевидно, что в этих условиях получают олигомеры с большим содержанием реакционноспособных амидных групп. Такая конфигурация цепей олигомера способствует формированию более плотной глобулярной конформации молекул олигомера и, следовательно, улучшению физико-механических свойств фанеры: водопоглощение и выделение формальдегида снижаются, а прочность на скалывание – повышается. Проведение поликонденсации до водного числа, равного 3, приводит к получению КФО с большим содержанием третичных атомов азота (22 % против 17 %) и, как следствие, к увеличению выделения формальдегида в 1,6 – 1,8 раза и водопоглощения на 10 %.

При установлении допустимых значений вышеуказанных факторов при синтезе КФС, применяемых в производстве ДСтП, получены следующие результаты.

С увеличением начального мольного соотношения Ф:К происходит возрастание содержания МГ (с 8,3 до 9,1 %) и содержания ТА на 1,2 % и, следовательно, уменьшение реакционноспособных амидных групп в КФО.

Увеличение степени поликонденсации на кислой стадии синтеза КФС, т.е. уменьшение «водного числа», приводит к резкому уменьшению выделения формальдегида из ДСтП, но при этом снижается прочность при статическом изгибе (рис.3.3).

Изменение степени поликонденсации КФС на кислой стадии существенно влияет на свойства смол (табл.3.3).

Уменьшение «водного числа» приводит к снижению содержания свободного формальдегида, смешиваемости КФС с водой и увеличению времени

желатинизации. Такое изменение свойств КФС связано с уменьшением содержания МГ (с 12,5 до 9,5 %) и увеличением суммы первичных и вторичных амидных групп (ПА+ВА) (содержание ТА снижается с 12,6 до 8,4 %).

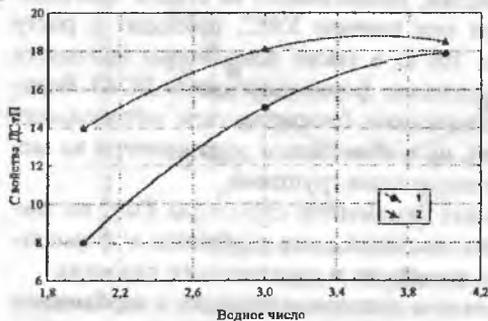


Рис. 3.3. Зависимость свойств ДСтП от водного числа КФС на кислой стадии : 1 – выделение формальдегида, мг/100 г ; 2 – предел прочности на изгиб, Мпа ( $\Phi:K(\sigma)=1,2$ ; количество этиленгликоля – 0,004 моль/моль карбамида, добавленного на щелочной стадии)

Таблица 3.3

Значения физико-химических свойств КФС для ДСтП от водного числа ( $K:Ф(\sigma)=1:1,1$ ; количество этиленгликоля – 0,004 моль/моль)

Водное число	Значения физико-химических свойств КФС		
	Масс. доля свободного формальдегида, %	Время желатинизации, с	Предельная смешиваемость вода: смола
2	0,04	90	2,0
3	0,10	73	3,0
4	0,15	65	3,0

При проведении поликонденсации на кислой стадии очень сложно достичь степени конденсации, равной водному числу 2, а в промышленных условиях это еще более осложняется из-за временного фактора. Одним из факторов, позволяющих регулировать скорость на этой стадии, является применение одноатомных или многоатомных спиртов. Нами для этой цели были использованы промышленно выпускаемые гликоли (этиленгликоль и диэтиленгликоль)

Для оценки их влияния на свойства КФС и ДСтП были получены КФС с введением гликоля на стадиях конденсационного раствора и щелочной конденсации. Общее число молей формальдегида (n) и гликоля (m), приходящееся на моль карбамида, варьировалось для n от 1,0-1,3, а для m от 0-1,0.

Установлено, что независимо от стадии введения и типа исследованного гликоля, с увеличением его количества в смоле повышается массовая доля свободного формальдегида. Такое поведение КФС, по нашему мнению, можно объяснить тем, что молекулы гликолей, аналогично метанолу, блокируют метилольные группы смолы и тем самым уменьшают скорость реакций конденсации формальдегида с производными карбамида. Кроме того, гликоли взаимодействуют с формальдегидом с образованием форма-

лей, которые постепенно высвобождают формальдегид на стадии кислой конденсации и тем самым способствуют протеканию процесса до глубоких степеней конверсии.

Увеличение количества гликолей, добавляемого на стадии приготовления конденсационного раствора при синтезе КФС, приводит к росту времени желатинизации смол при 100°C, а также повышению прочности плит при статическом изгибе и выделению формальдегида из ДСтП. Вероятно, это связано не только с химическим блокированием метилольных групп смолы молекулами гликолей, но и возможным образованием их молекулами водородных связей с метилольными группами.

Для оценки влияния отдельных фрагментов структуры КФС на токсичность и свойства ДСтП изучена соконденсация карбамида и формальдегида с производными карбамида линейного и циклического строения.

Для ввода сомономера в процессе сополиконденсации с карбамидом и формальдегидом была выбрана стадия приготовления конденсационного раствора. Выбор данной стадии для исследований был обусловлен тем, что формирование химического строения и функционального состава готовых КФС в значительной степени определяется соотношением и составом мономерных продуктов, образующихся на первых стадиях синтеза смол.

Из сомономеров линейного строения были использованы метилендикарбамид (МДК) и диметилкарбамид (ДМК) в количестве от 1 до 5 масс.ч/100 масс.ч. карбамида.

Результаты исследования структуры и физико-химических свойств смол, полученных соконденсацией карбамида, формальдегида и МДК, представлены на рис.3.4 и в табл.3.4.

Анализ спектров ЯМР <sup>1</sup>H и ИК-спектроскопии показывает отсутствие в структуре КФС-МДК циклических группировок, что позволяет судить о их линейно-разветвленном строении.

По данным ЯМР <sup>1</sup>H (табл. 3.4) в КФС-МДК с увеличением количества метилендикарбамида от 1 до 5 масс.ч/100 масс.ч. карбамида наблюдается значительное увеличение содержания первичных и вторичных амидных групп и амидометиленовых группировок. Также возрастает мольный избыток первичных и вторичных амидных групп по отношению к метилольным.

Эти результаты свидетельствуют об обогащении структуры КФС метиленовыми группировками при увеличении количества вводимого МДК.

При соконденсации карбамида и формальдегида с МДК происходит снижение времени желатинизации КФС при 100°C (оптимальное количество МДК равно 3 масс.ч/100 масс.ч. карбамида), а смешиваемость смол с водой при введении сомономера снижается по сравнению с контрольным образцом во всем изучаемом диапазоне.

1 Анализ свойств ДСтП, проведенный после статистической обработки результатов эксперимента, показал снижение выделения формальдегида

# Электронный архив УГЛТУ

при введении сомономера (минимальное значение 70 % от контрольного образца наблюдается при 1-3 масс.ч./100 м.ч. карбамида) и повышение прочности ДСтП на 35 %.

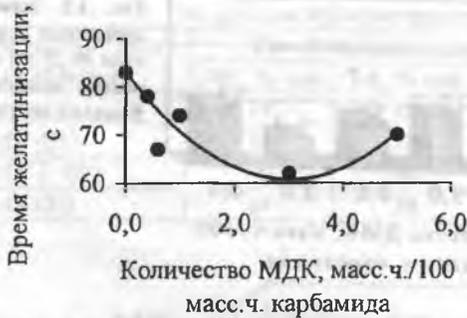


Рис. 3.4. Зависимость изменения времени желатинизации КФС при 100°C от количества метиллендикарбамида ( $r = 0,77$ ).

Таблица 3.4  
Содержание функциональных группировок в КФС-МДК по данным ЯМР  $^1\text{H}$

Условное обозначение образца олигомера	Содержание функциональных группировок и соединений в олигомерах, моль/кг сух. ост. см.						ПА+ВА МГ	Содержание циклов %
	-CH <sub>2</sub> OH	-OCH <sub>3</sub>	=NH	-NH <sub>2</sub>	=N-CH <sub>2</sub> -	ПА+ВА		
КФС-МДК-1	4,14	0,53	7,61	7,77	7,61	15,38	3,71	0
КФС-МДК-5	6,78	0,84	12,76	16,27	13,22	29,03	4,28	0

Смолы, полученные соконденсацией карбамида и формальдегида с ДМК, по данным ИК-спектроскопии содержат в своем составе те же реакционноспособные группировки, что и КФС-МДК. В составе КФС-ДМК также отсутствуют циклические группировки, что позволяет судить о линейно-разветвленном строении полученных смол. Увеличение количества вводимого ДМК при синтезе смолы приводит к снижению времени желатинизации при 100°C (оптимальное количество: 1 – 3 мас.ч. ДМК/100 масс.ч. карбамида), смолы КФС-ДМК имеют более низкую смешиваемость с водой.

Анализ свойств ДСтП показал, что введение ДМК позволяет достигнуть большего снижения выделения формальдегида по сравнению с модификацией МДК (рис.3.5). Однако соконденсацией карбамида и формальдегида с МДК или ДМК не удается получить КФС и ДСтП на их основе класса токсичности Е0.

Из циклических продуктов были использованы производные карбамида, которые могут содержаться в структуре КФС: 1,3-N-диоксиметил-5-N-β-оксиэтилтриазинон-2 (ДМТ) и 1,3-N-диоксиметилурон-2 (ДМУ) в виде технических составов, а также чистое вещество 5-N-β-оксиэтилтриазинон-2 (ОЭТ), условия получения которых известны в литературе. Для идентификации их строения использовали методы ЯМР  $^1\text{H}$  и

ИК-спектроскопии.



Рис. 3.5. Зависимость выделения формальдегида из ДСтП от количества диметилкарбамида в составе КФС.

Изучение функционального состава и свойств КФС при соконденсации с ДМУ показало, что с увеличением количества используемого ДМУ возрастает доля циклических структур в составе смолы (как в присутствии этиленгликоля, так и без него), введение ДМУ в количествах больших 0,63 моль/ моль карбамида, обуславливает высокую токсичность КФС из-за повышенного содержания метилольных групп. Это подтверждается результатами испытания физико-химических свойств смол и данными ИК-спектроскопии (см. табл.3.5).

Наличие этиленгликоля при соконденсации с 1,3-N-оксиметилауром-2 (смолы КФС-ДМУ-Г) оказывает замедляющее действие на процесс циклизации, что проявляется в уменьшении количества циклов в составе КФС.

Изучение свойств ДСтП показало, что введение диметилолуруновых структур в количестве от 0,03 до 0,25 моль/моль карбамида позволяет снизить выделение формальдегида из плит независимо от наличия этиленгликоля в составе КФС (рис.3.6).

Исследование свойств КФС, полученных соконденсацией карбамида, формальдегида и ОЭТ (или ДМТ), методами ЯМР <sup>1</sup>H и ИК-спектроскопии показывает наличие в них циклических структур (табл.3.6).

Установлено, что в случае соконденсации карбамида и формальдегида с ДМТ (с этиленгликолем или без него) время желатинизации смол при 100°С с увеличением количества ДМТ до 0,05 моль/моль карбамида резко возрастает с образованием пасты, а при больших количествах модификатора (0,08 моль/моль карбамида и выше) смола не отверждается вообще. Основная причина этого видится в наличии свободного моноэтаноламина при получении технической смеси раствора ДМТ, который, как показали ранее проведенные исследования, при добавлении его в состав готовых КФС замедляет процесс желатинизации, а при больших количествах не позволяет смоле отвердиться вообще. Использование же в качестве сомономера ОЭТ приводит к снижению времени желатинизации.

Таблица 3.5

Содержание функциональных групп и группировок в КФС, полученных соконденсацией с производными карбамида циклического строения, по данным ИК-спектроскопии

Условное обозначение образца олигомера	Тип функциональных групп и группировок			
	МГ, % мас.	ТА, % отн.	ММК, % мас.	ЦС, % мас.
КФС-контроль	14	28	27	0
КФС-ДМУ-003	14	35	38	11,5
КФС-ДМУ-Г-063	20	30	51	18,4
КФС-ДМТ-003	14	38	35	15,2

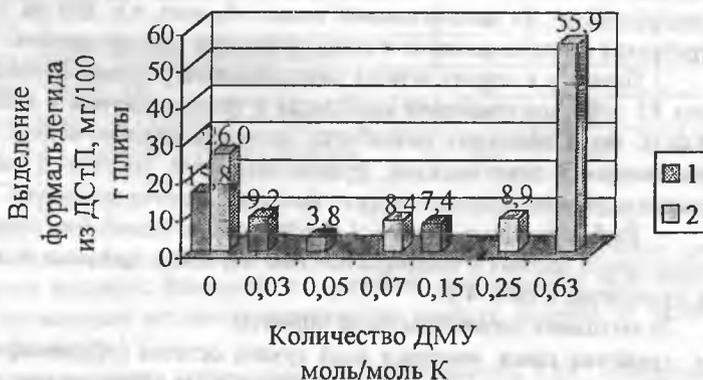


Рис. 3.6. Зависимость выделения формальдегида из ДСтП от количества 1,3-N-диоксиметилурана-2 при синтезе КФС: 1-КФС-ДМУ; 2-КФС-ДМУ-Г

Таблица 3.6

Содержание функциональных группировок в КФС по данным ЯМР <sup>1</sup>H (ИК-спектроскопии\*)

Условное обозначение образца олигомера	Содержание функциональных группировок и соединений в олигомерах, моль/кг абс. сух. олигомера						Содержание циклов, %	
	-CH <sub>2</sub> OH	-OCH <sub>3</sub>	=NH	-NH <sub>2</sub>	=N-CH <sub>2</sub> -	ПА+ВА МГ		
КФС-контроль	5,63	1,05	12,41	9,47	16,20	21,88	3,89	0
КФС-ОЭТ	4,24	0,69	9,08	9,57	11,65	18,65	4,40	19,8/9,4*

Смешиваемость смол с водой, полученных с разными сомономерами с этиленгликолем и без него, остается низкой.

Результаты свойств ДСтП показали, что введение в состав КФС производных триазинона позволяет снизить выделение формальдегида из плит на 35 % по сравнению с контрольной плитой, но разбухание по толщине и водопоглощение увеличивается пропорционально количеству ДМТ, даже в

присутствии этиленгликоля.

Таким образом, проведенные исследования показали, что изменение содержания функциональных групп и группировок в КФС позволяет изменять свойства КФС, ДКМ и их токсичность.

#### ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА И АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-СТАТИСТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ СВОЙСТВ КФС И ДКМ НА ИХ ОСНОВЕ

Для управления технологическими процессами необходимо знать количественные взаимосвязи между значениями технологических параметров и свойствами готовой продукции (КФС, ДКМ). Несмотря на то, что математико-статистические модели обладают меньшей прогнозирующей способностью, их использование целесообразно, т.к. для их получения не требуется знать механизмы и закономерности всех процессов.

Поэтому в основу поиска рациональных условий синтеза КФС классов Е1 и Е0 конденсацией карбамида и формальдегида с использованием КФПК была положена разработка экспериментально-статистических математических зависимостей функционального состава и свойств КФС, свойств ДКМ от технологических факторов получения смолы.

Выбор входных факторов и областей их изменения основаны на литературных данных и предварительном изучении процесса получения КФС и приведены в табл. 4.1.

За выходные параметры были приняты:

- свойства смол: массовая доля сухого остатка ( $y_1$ ), массовая доля свободного формальдегида ( $y_2$ ), массовая доля метилольных групп (метод титриметрии) ( $y_3$ ), вязкость условная по ВЗ-4 ( $y_4$ ), время желатинизации ( $y_5$ ), смешиваемость воды со смолой ( $y_6$ ), липкость ( $y_7$ );
- функциональный состав КФС: содержание метилольных групп МГ ( $y_8$ ), монометилкарбамида ММК ( $y_9$ ), третичного азота ТА ( $y_{10}$ ), общего азота ОА ( $y_{11}$ ), отношение суммы первичных и вторичных амидных групп к метилольным (ПА+ВА) : МГ ( $y_{12}$ );
- свойства ДСтП: выделение формальдегида по методу WKI ( $y_{13}$ ), разбухание по толщине ( $y_{14}$ ), предел прочности при изгибе ( $y_{15}$ ), предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты ( $y_{16}$ ), водопоглощение ( $y_{17}$ ).

Для получения экспериментально-статистических математических зависимостей свойств КФС и ДСтП от технологических факторов синтеза смолы был проведен регрессионный анализ полученных результатов эксперимента свойств смол с вероятностной оценкой адекватности моделей экспериментальным данным.

Экспериментально-статистические модели объектов представлялись в виде полинома первой степени с линейными эффектами факторов:

Области изменения лабораторных входных факторов

№ п/п	Название параметра	$z_i$	Значение параметра	
			max (+1)	min (-1)
1	Количество этиленгликоля, моль/моль карбамида	$z_1$	0,004	0
2	$K : \Phi$ в КФПК, моль/моль	$z_2$	1,6	1,0
3	Количество аммиака при получении КФПК, моль/моль формальдегида	$z_3$	0,066	0
4	pH конденсационного раствора	$z_4$	8,5	7,0
5	$\Phi : K$ (н), моль/моль	$z_5$	2,05	1,92
6	Температура на стадии щелочной конденсации, °C	$z_6$	90	80
7	pH на стадии кислой конденсации	$z_7$	5,5	4,0
8	Водное число, ед.	$z_8$	4	2
9	Температура на стадии доконденсации, °C	$z_9$	65	40
10	$\Phi : K$ (о) в готовой КФС, моль/моль	$z_{10}$	1,25	1,05

$$\hat{y}_i = b_0^{(i)} + b_1^{(i)} \cdot z_1 + b_2^{(i)} \cdot z_2 + \dots + b_k^{(i)} \cdot z_k + e,$$

где  $b_0, b_1, b_2, \dots, b_k$  – выборочные коэффициенты уравнения для лабораторных входных факторов,  $e$  – ошибки, допускаемые при описании данным полиномом истинной зависимости свойств объекта от величины входных факторов.

Для определения оптимальных условий синтеза КФС, обеспечивающих получение экологически безопасных ДСтП с заданными физико-механическими показателями, с использованием экспериментально-статистических моделей “свойства ДСтП - технологические факторы получения КФС” были составлены и решены системы неравенств. Например, система уравнений для расчета условий получения ДСтП Е0, П-Б имеет вид.

$$y_{13}(z_i) = -11,356 - 8,33 \cdot z_1 + 2,67 \cdot z_2 + 0,15 \cdot z_3 + 0,88 \cdot z_7 + 0,85 \cdot z_8 - 0,1 \cdot z_9 + 12,67 \cdot z_{10} \leq 5$$

$$y_{14}(z_i) = 121,3 + 24,83 \cdot z_1 + 0,62 \cdot z_3 - 16,35 \cdot z_5 + 0,66 \cdot z_8 - 57,17 \cdot z_{10} \leq 33$$

$$y_{15}(z_i) = 17,68 - 29,33 \cdot z_1 - 5,48 \cdot z_2 - 0,14 \cdot z_6 - 1,15 \cdot z_7 + 1,48 \cdot z_8 + 0,12 \cdot z_9 + 10,5 \cdot z_{10} \geq 14$$

$$y_{16}(z_i) = -1,505 + 0,14 \cdot z_2 - 0,019 \cdot z_3 - 0,038 \cdot z_4 + 0,044 \cdot z_7 - 0,0017 \cdot z_9 + 1,813 \cdot z_{10} \geq 0,3$$

$$y_{17}(z_i) = 174,21 + 136,94 \cdot z_1 + 21,99 \cdot z_2 - 8,74 \cdot z_7 - 8,27 \cdot z_8 + 0,15 \cdot z_9 - 64,2 \cdot z_{10} \leq 95$$

Результаты решения систем неравенств, представленные в виде граничных значений технологических факторов, для ДСтП класса эмиссии формальдегида Е0, марки П-Б приведены в табл.4.2. Расчеты показали, что система неравенств для получения ДСтП Е0, П-А решения не имеет.

Используя граничные значения технологических факторов и стати-

# Электронный архив УГЛТУ

стические модели "свойства ДСтП - технологические факторы получения КФС", были рассчитаны свойства ДСтП (табл.4.3). Из рассчитанных значений свойств ДСтП следует, что невозможность изготовления плит Е0, П-А связана с неудовлетворительными свойствами плит по показателям разбухания за 24 ч и пределу прочности при изгибе.

Таблица 4.2

Граничные значения технологических факторов получения КФС для изготовления ДСтП класса Е0 и Е1

ДСтП	Значения технологических факторов, кодированные значения									
	z1	z2	z3	z4	z5	z6	z7	z8	z9	z10
Е0, П-Б	-1	+1	-1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	-1
Е1, П-А	-1	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	+1

По найденным уравнениям были рассчитаны свойства КФС, которые обеспечивают получение ДСтП класса Е0 марки П-Б. Физико-химические свойства КФС близки по своим показателям смолам, изготавливаемым в промышленности, например КФС-3Т Chemko (Словакия), КФ-МТ-15.

Таблица 4.3

Свойства ДСтП на основе КФС Е0, П-Б и промышленных образцов смол

Свойства ДСтП	Значения свойств ДСтП на основе КФС			
	Е0, П-Б		КФС-3Т (Е1), Chemko, Словакия	КФ-МТ-15 (Е2), Россия*
	расчет-ные	Дейст-витель-ные		
Выделение формальдегида по методу WK1, мг/100 г плиты	4,9	3,0	8**	(20-34)**
Разбухание за 24 ч, %	29	28	19 (S <sub>2</sub> )	13-19
Предел прочности при изгибе, МПа	15	15	24	19-24
Предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты, МПа	0,38	0,42	0,98	0,44
Водопоглощение за 24 ч, %	90	80	60 (W <sub>2</sub> )	50-60

Примечание: \* - результаты для ДСтП, изготовленных на смолах из разных партий (п.3-п.7) ОАО "Уралхимпласт"; \*\* - содержание формальдегида в ДСтП по перфораторному методу (мг/100 г плиты), испытание ДСтП на разбухание (S<sub>2</sub>) и водопоглощение (W<sub>2</sub>) проводилось за 2 часа.

Полученные полиномиальные экспериментально-статистические зависимости свойств КФС и ДСтП от значений технологических факторов

получения смолы свидетельствуют о их практической пригодности для прогнозирования значений этих свойств.

По разработанной схеме были также получены экспериментально-статистические модели процесса получения КФС и фанеры на ее основе.

Был проведен лабораторный эксперимент с использованием метода математического планирования по ненасыщенному плану Плакетта-Бермана. Области изменения входных факторов представлены в табл. 4.4.

Таблица 4.4

Область изменения входных факторов ненасыщенного  
плана Плакетта-Бермана

№ п/п	Название параметра	$z_i$	Значение параметра	
			max (+1)	min (-1)
1	Количество этиленгликоля, % масс.	$z_{11}$	0,1	0
2	Применение КФК-10, моль/моль	$z_{12}$	1,0	0
3	pH конденсационного раствора	$z_{13}$	8,5	7,0
4	Ф:К конденсационного раствора, моль/моль	$z_{14}$	2,00	1,80
5	Температура на стадии щелочной конденсации, °C	$z_{15}$	90	80
6	pH на стадии кислой конденсации	$z_{16}$	5,5	4,0
7	Водное число, вода:смола	$z_{17}$	4	2
8	Температура на стадии доконденсации, °C	$z_{18}$	65	40
9	Конечное соотношение Ф:К в готовой КФС, моль/моль	$z_{19}$	1,60	1,30

За выходные параметры были приняты:

- **свойства смол:** массовая доля свободного формальдегида ( $y_{18}$ ), массовая доля метилольных групп (метод титриметрии) ( $y_{19}$ ), вязкость условная по ВЗ-4 ( $y_{20}$ ), время желатинизации ( $y_{21}$ ), смешиваемость воды со смолой ( $y_{22}$ );
- **функциональный состав КФС:** содержание метилольных групп МГ ( $y_{23}$ ), монометилкарбамида ММК ( $y_{24}$ ), третичного азота ТА ( $y_{25}$ ), общего азота ОА ( $y_{26}$ ), отношение суммы первичных и вторичных амидных групп к метилольным (ПА+ВА) : МГ ( $y_{27}$ );
- **свойства фанеры:** выделение формальдегида по методу WKI ( $y_{28}$ ), предел прочности при изгибе ( $y_{29}$ ), предел прочности при скалывании ( $y_{30}$ ), водопоглощение ( $y_{31}$ ).

Для получения экспериментально-статистических математических зависимостей свойств КФС и фанеры от технологических факторов синтеза смолы в виде полинома первой степени с линейными эффектами факторов был проведен регрессионный анализ полученных результатов эксперимента с вероятностной оценкой адекватности моделей экспериментальным данным.

Для определения оптимальных условий синтеза КФС, обеспечиваю-

## Электронный архив УГЛТУ

ших получение экологически безопасной фанеры с заданными физико-механическими показателями, с использованием экспериментально-статистических моделей “свойства фанеры – технологические факторы получения КФС” были составлены и решены системы неравенств. Например, система уравнений для расчета условий получения фанеры Е0 имеет вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} Y_{28} = 0,81+36,23 \cdot z_{11}-1,66 \cdot z_{12}-1,16 \cdot z_{13}-14,05 \cdot z_{14}-1,08 \cdot z_{16}+1,13 \cdot z_{17}+ \\ 0,014 \cdot z_{18}+31,74 \cdot z_{19} < 5 \\ Y_{29} = 390,55-415,25 \cdot z_{11}-176,96 \cdot z_{14}+5,43 \cdot z_{17}+0,79 \cdot z_{18}+39,41 \cdot z_{19} > 90 \\ Y_{30} = 3,62-1,4 \cdot z_{11}+0,053 \cdot z_{12}-0,73 \cdot z_{14}-0,014 \cdot z_{15}-0,031 \cdot z_{16}- \\ 0,0035 \cdot z_{18}+0,42 \cdot z_{19} > 1,2 \\ Y_{31} = 59,91+15,93 \cdot z_{11}-1,16 \cdot z_{12}-1,66 \cdot z_{13}-4,95 \cdot z_{14}+0,036 \cdot z_{15}+3,12 \cdot z_{16}+ \\ 0,52 \cdot z_{17}+0,023 \cdot z_{18}-2,24 \cdot z_{19} < 60 \end{array} \right.$$

Результаты решения системы неравенств, представленные в виде граничных значений технологических факторов, для фанеры классов эмиссии формальдегида Е0 и Е1 приведены в табл.4.5.

Таблица 4.5

Граничные значения технологических факторов  
получения КФС для изготовления фанеры

Класс токсичности	Значения технологических факторов, кодированные значения								
	z11	z12	z13	z14	z15	z16	z17	z18	z19
Е0	-1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	+1	-1
Е1	-1	+1	+1	+1	+1	-1	+1	+1	+1

Используя граничные значения технологических факторов и найденные экспериментально-статистические модели “свойства фанеры – технологические факторы получения КФС”, были рассчитаны свойства фанеры, приведенные в табл.4.6, а также свойства КФС, которые обеспечивают получение фанеры классов Е0 и Е1. Физико-химические свойства КФС классов Е0 и Е1 близки по своим показателям смолам, изготавливаемым в промышленности, например, КФ-Ж, КФ-ВНФП.

Таким образом, с применением полученных экспериментально-статистических моделей можно прогнозировать свойства ДКМ в зависимости от значений технологических факторов синтеза КФС и изготавливать их с заданными свойствами.

### ГЛАВА 5. РЕЗУЛЬТАТЫ И АНАЛИЗ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ РАБОТ ПО ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ КФС И ДКМ НА ИХ ОСНОВЕ

Проведение технологического процесса в промышленных условиях существенно отличается от лабораторного эксперимента, что обусловлено, прежде всего, большими объемами производства (масштабный фактор),

# Электронный архив УГЛТУ

большим числом влияющих факторов и сложностью обеспечения соответствующего контроля за проведением технологического процесса. Поэтому с целью уточнения параметров синтеза КФС классов Е0 и Е1 в промышленных условиях и получения экспериментально-статистических моделей свойств ДСтП от технологических факторов синтеза КФС проведены эксперименты по получению КФС на технологических линиях ОАО «Уралхимпласт».

Таблица 4.6

Физико-механические свойства фанеры, изготовленной при рациональных значениях технологических факторов

Показатели фанеры	Значения свойств фанеры класса эмиссии формальдегида				КФ-Ж(Ф)
	Е1		Е0		
	Расчетные	Действительные	Расчетные	Действительные	
Выделение формальдегида по методу WK1, мг/100 г плиты	9,7	8,7	1,3	3,8	---
Предел прочности при изгибе, МПа	172	168	150	161	92
Предел прочности при скальвании по клеевому слою, МПа	1,3	1,2	1,2	1,1	4,0
Водопоглощение за 24 ч, %	50	57	50	53	---

По данным 16 партий КФС, полученных периодическим способом, определены свойства смол и ДСтП на их основе и получены полиномиальные уравнения первой степени от 16 факторов.

По литературным данным низкомолекулярные малотоксичные карбамидные смолы имеют ряд недостатков: высокое время желатинизации и малый срок хранения смолы (2-3 недели). Поэтому, используя полученные статистические модели, была проведена оптимизация с целью получения карбамидной смолы с улучшенными свойствами по этим показателям. Поэтому при проведении оптимизации в качестве главной функции использовали время желатинизации ( $y_6$ ) и выделение формальдегида из ДСтП ( $y_{13}$ ):

$$y_6 = 6635,25 - 162,397 \cdot g_1 - 10,387 \cdot g_2 - 6691,412 \cdot g_3 - 1,8105 \cdot g_6 - 904,496 \cdot g_7 - 15,346 \cdot g_8 + 184,846 \cdot g_9 + 69,801 \cdot g_{11} - 77,971 \cdot g_{12} - 44,759 \cdot g_{13} + 4,9886 \cdot g_{15} + 0,1416 \cdot g_{16};$$

$$y_{13} = 476,3 + 39,4 \cdot g_2 + 4957,6 \cdot g_3 - 684,01 \cdot g_7 + 8,44 \cdot g_8 - 122,4 \cdot g_9 + 6,78 \cdot g_{10} - 1,643 \cdot g_{15} + 0,0148 \cdot g_{16}.$$

Сравнение полученных значений технологических факторов синтеза КФС (табл.5.1) выявил различие значений только по одному фактору при

проведении в промышленных и лабораторных условиях: в промышленных условиях необходимо получать КФС с общим мольным соотношением Ф:К ( $g_{16}$ ) 1,20:1 против 1,05:1 в лабораторных условиях.

Таблица 5.1

Результаты поиска оптимальных значений технологических факторов синтеза малотоксичной КФС

Технологические факторы	Значения технологических факторов синтеза смолы при параметрах оптимизации:	
	время желатинизации	выделение формальдегида из ДСтП
Количество этиленгликоля ( $g_1$ ), % масс.	0,081	*
К:Ф в КФПК ( $g_2$ ), моль/моль	1,0	1,0
Кислотное число формалина ( $g_3$ ), %	0,013	0,013
Концентрация метанола в формалине ( $g_4$ ), %	*	*
Концентрация формальдегида в формалине ( $g_5$ ), %	*	*
Количество 3 %-го раствора NaOH на стадии приготовления конденсационного раствора ( $g_6$ ), л.	83,6 (pH=8.5)	*
Ф:К (н) ( $g_7$ ), моль/моль	1,95	1,95
Температура на стадии щелочной конденсации ( $g_8$ ), °C	84,5	85,8
pH на стадии кислой конденсации ( $g_9$ ), ед.	4,7	4,7
Температура на стадии кислой конденсации ( $g_{10}$ ), °C	*	95,9
«Водное число» ( $g_{11}$ ), ед.	2,0	*
pH на стадии сушки ( $g_{12}$ ), ед.	7,4	*
Температура на стадии сушки ( $g_{13}$ ), °C	92,9	*
pH на стадии доконденсации ( $g_{14}$ ), ед.	*	*
Температура на стадии доконденсации ( $g_{15}$ ), °C	46,6	45,4
Количество карбамида добавляемого на стадии доконденсации ( $g_{16}$ ), кг.	2822 (Ф : К=1,20)	2727 (Ф : К=1,22)

Примечание: \* - любые значения в исследованной области фактора.

При найденных оптимальных значениях технологических факторов был осуществлен промышленный синтез КФС и проведены опытно-промышленные испытания по изготовлению ДСтП.

## ГЛАВА 6. РАЗРАБОТКА ТРЕБОВАНИЙ К ФУНКЦИОНАЛЬНОМУ СОСТАВУ КФС ДЛЯ ДСтП И ФАНЕРЫ

С целью разработки требований к функциональному составу карбамидных смол, применяемых для изготовления ДКМ были отобраны лабораторные и промышленные образцы, полученные при различных значениях технологических факторов, которые имели различный функциональный состав. С использованием этих образцов КФС в лабораторных условиях изготовлены ДСтП и определены их физико-механические свойства.

Зависимость свойств ДСтП ( $y_j$ ) от функционального состава КФС ( $y_n$ ) была представлена в виде уравнений линейной регрессии :

$$y_j = a_j \cdot y_n + c_j + e \quad (j = 13 \div 17, n = 8 \div 12),$$

где  $a, c$  - константы уравнения регрессии,  $e$  - ошибки, допускаемые при описании данным уравнением истинной зависимости свойств объекта от величины функционального состава КФС.

Результаты регрессионного и корреляционного анализов показали, что зависимость свойств ДСтП от функционального состава смол имеют корреляционный характер и свидетельствуют о положительном или отрицательном влиянии функциональной группы на свойства ДСтП.

Впервые установлено, что для изменения выделения формальдегида из ДСтП на одно и тоже число в области меньше 10 мг/100 г плиты требуется большее изменение соотношения (ПА+ВА):МГ (рис. 6.1), чем для КФС класса Е2.

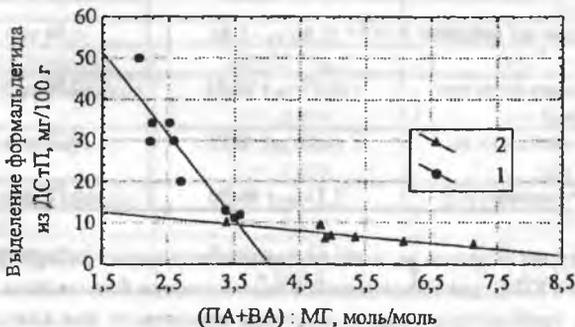


Рис.6.1. Зависимость выделения формальдегида из ДСтП от соотношения (ПА+ВА) : МГ в КФС для класса плит: 1 - Е2 и Е3 ( $r = -0,935$ ); 2 - Е1 и Е0 ( $r = -0,923$ ).

Также впервые получены и ряд других зависимостей свойств ДСтП от функционального состава КФС, математическое выражение которых представлены в табл. 6.1.

Видно очевидное противоречивое влияние параметров функционального состава КФС на свойства ДСтП (см. табл. 6.1). Например, увеличение содержания в КФС метилольных групп приводит к возрастанию

## Электронный архив УГЛТУ

выделения формальдегида из ДСтП, предела прочности при изгибе и растяжении перпендикулярно пласти плиты, уменьшению разбухания и водопоглощения. Для снижения выделения формальдегида из ДСтП требуется уменьшать содержание метилольных групп и повышать содержание монометилполкарбамида, третичного азота, общего азота, соотношения первичных и вторичных амидных групп к метилольным.

Таблица 6.1

Уравнения зависимости свойств ДСтП ( $y_j$ ) от функционального состава КФС ( $y_n$ )

Свойства ДСтП	(ПА+ВА)/МГ ( $y_{12}$ )	ОА ( $y_{11}$ )	ТА ( $y_{10}$ )
Выделение формальдегида ( $y_{13}$ )	$-2,24 y_{12} + 15,86$	$-1,72 y_{11} + 45,91$	$-2,38 y_{10} + 21,81$
Разбухание по толщине ( $y_{14}$ )	$4,69 y_{12} + 3,08$	$3,09 y_{11} - 47,52$	$3,05 y_{10} + 3,85$
Предел прочности при изгибе ( $y_{15}$ )	$-0,89 y_{12} + 21,24$	$-0,93 y_{11} + 39,01$	$-0,84 y_{10} + 23,42$
Предел прочности на разрыв ( $y_{16}$ )	$-0,21 y_{12} + 1,61$	$-0,097 y_{11} + 2,99$	$-0,12 y_{10} + 1,54$
Водопоглощение ( $y_{17}$ )	$8,96 y_{12} + 30,99$	---	$4,19 y_{10} + 39,56$

Продолжение таблицы 6.1

Свойства ДСтП	ММК ( $y_9$ )	МГ ( $y_8$ )
Выделение формальдегида ( $y_{13}$ )	$-4,4 y_9 + 18,61$	$3,23 y_8 - 6,86$
Разбухание по толщине ( $y_{14}$ )	$10,86 y_9 - 3,86$	$-6,94 y_8 + 51,62$
Предел прочности при изгибе ( $y_{15}$ )	$-0,77 y_9 + 19,34$	$2,58 y_8 + 8,07$
Предел прочности на разрыв ( $y_{16}$ )	$-0,26 y_9 + 1,35$	$0,28 y_8 - 0,43$
Водопоглощение ( $y_{17}$ )	$7,53 y_9 + 49,96$	$-10,12 y_8 + 109,63$

Поэтому с целью установления необходимого набора функциональных групп в КФС для изготовления экологически безопасных ДСтП марок П-А и П-Б, требовалось решить системы неравенств для каждой функциональной группы. Результаты решения систем неравенств приведены в таблице 6.2.

Для нахождения количественных зависимостей свойств фанеры и выделения формальдегида от функционального состава КФС был проведен комплекс исследований, аналогичным проведенных на ДСтП. С этой целью был определен функциональный состав смол, синтезированных при различных технологических факторах, и изготовлены образцы трехслойной фанеры. С использованием полученных результатов проведен корреляционный и линейный регрессионный анализ.

Таблица 6.2

Область допустимых значений функционального состава КФС  
для получения ДСтП класса Е1, Е0

Марка ДСтП	П-А, Е1	П-Б, Е0
(ПА+ВА)/МГ, моль/моль	$2,62 < y_{12} < 4,03$	$4,85 < y_{12} < 5,47$
ОА, моль/кг сух.ост.см.	$20,88 < y_{11} < 22,5$	$23,78 < y_{11} < 26,06$
ТА, моль/кг сух.ост.см.	$4,96 < y_{10} < 5,95$	$7,06 < y_{10} < 9,55$
ММК, моль/кг сух.ост.см.	$1,95 < y_9 < 2,38$	$3,09 < y_9 < 3,39$
МГ, моль/кг сух.ост.см.	$4,27 < y_8 < 5,22$	$2,93 < y_8 < 3,67$

Математическое выражение найденных зависимостей свойств фанеры от функционального состава КФС представлено в табл.6.3

Таблица 6.3

Уравнения зависимости свойств фанеры от функционального состава КФС

Свойства фанеры	(ПА+ВА)/МГ ( $y_{27}$ )	ОА ( $y_{26}$ )	ТА ( $y_{25}$ )
Выделение формальдегида ( $y_{28}$ )	$-6,67 y_{27} + 36,22$ $r = -0,924$	$-3,27 y_{26} + 89,12$ $r = -0,825$	$-2,73 y_{25} + 20,69$ $r = -0,937$
Предел прочности при изгибе ( $y_{29}$ )	---	$6,37 y_{26} + 14,89$ $r = -0,780$	---
Предел прочности при скалывании ( $y_{30}$ )	$-0,063 y_{27} + 1,41$ $r = -0,420$	$-0,036 y_{26} + 2,12$ $r = -0,759$	$-0,036 y_{25} + 1,33$ $r = -0,564$
Водопоглощение ( $y_{31}$ )	$-4,10 y_{27} + 70,41$ $r = -0,761$	$-1,07 y_{26} + 81,10$ $r = -0,688$	---

Продолжение таблицы 6.3

Свойства фанеры	ММК ( $y_{24}$ )	МГ ( $y_{23}$ )
Выделение формальдегида ( $y_{28}$ )	$-9,90 y_{24} + 35,31$ $r = -0,899$	$2,90 y_{23} - 4,61$ $r = 0,843$
Предел прочности при изгибе ( $y_{29}$ )	$-63,88 y_{24} + 305,22$ $r = -0,806$	---
Предел прочности при скалывании ( $y_{30}$ )	$-0,18 y_{24} + 1,67$ $r = -0,810$	$0,03 y_{23} + 1,02$ $r = 0,492$
Водопоглощение ( $y_{31}$ )	$3,16 y_{24} + 47,36$ $r = 0,834$	$5,68 y_{23} + 26,07$ $r = 0,782$

Из анализа полученных зависимостей следует, что влияние параметров функционального состава КФС на свойства фанеры различно. Например, увеличение содержания в КФС МГ приводит к возрастанию выделения формальдегида из фанеры, водопоглощения, предела прочности при скалывании. Для уменьшения выделения формальдегида из фанеры требуется уменьшить содержание в КФС МГ и увеличить ОА, ТА, ММК и мольное соотношение (ПА+ВА) : МГ.

Решением систем неравенств определен необходимый набор функциональных групп и группировок в КФС для изготовления фанеры классов Е1 и Е0. Результаты расчетов представлены в табл.6.4

Таблица 6.4.

Области допустимых значений содержания функциональных групп в КФС для получения фанеры класса Е1, Е0

Функциональная группа	Е1	Е0
(ПА+ВА)/МГ, моль/моль	$3,93 \leq x_{27}$	$4,68 \leq x_{27}$
ОА, моль/кг сух.ост.см.	$24,19 < x_{26} < 25,55$	$25,55 \leq x_{26}$
ТА, моль/кг сух.ост.см.	$3,91 \leq x_{25}$	$5,74 \leq x_{25}$
ММК, моль/кг сух.ост.см.	$2,55 < x_{24} < 2,61$	$3,06 < x_{24} < 3,37$
МГ, моль/кг сух.ост.см.	$x_{23} \leq 5,03$	$x_{23} \leq 3,31$

Таким образом, функциональный состав КФС не только влияет на выделение формальдегида из ДКМ и физико-механические свойства, но и на процесс взаимодействия смолы с древесным наполнителем.

### ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность изготовления экологически безопасных древесных композиционных материалов путем целенаправленного изменения функционального состава КФС.

2. Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено, что для получения КФС различного функционального состава необходимо изменить состав первичных продуктов конденсации карбамида и формальдегида. Для решения поставленной задачи обоснована необходимость предварительного получения нового КФПК.

3. Предложена система дифференциальных уравнений, позволяющая рассчитать изменение содержания моно-, ди- и триметилкарбамидов, свободного карбамида и формальдегида в КФПК. Экспериментально, с использованием метода ВЭЖХ, подтверждена правильность предложенного метода расчета.

4. Разработаны способ и технология производства нового КФПК, изучены его технологические свойства.

5. Установлено, что различия в токсичности ДКМ и их физико-механических свойствах на основе КФС, связаны с набором функциональных групп и группировок смол. Причем, для ДСтП линейная зависимость выделения формальдегида от мольного отношения суммы первичных и вторичных групп к метилольным в области Е2 и Е1-Е0 имеет различный наклон. Найдены уравнения линейной регрессии, связывающие физико-механические свойства ДКМ (ДСтП и фанеры) и функциональный состав КФС, и определены путем решения систем неравенств области допустимых значений функциональных групп, обеспечивающих получение ДКМ с уровнем выделения формальдегида Е1 и Е0.

6. С целью уточнения влияния некоторых технологических факторов в новом способе получения КФС изучено влияние этиленгликоля, началь-

ного мольного соотношения Ф:К, степени конденсации ("водное число") на свойства КФС и ДКМ на их основе.

7. Для оценки влияния отдельных фрагментов химической структуры КФС проведена соконденсация карбамида и формальдегида с производными карбамида линейного (ДМК, МДК) и циклического (ДМТ, ДМУ и ЭОТ) строения, приводящая к изменению функционального состава КФС, и выявлено влияние линейно-разветленного и цикло-цепного строения на свойства ДКМ.

8. Разработаны экспериментально-статистические модели формирования свойств ДСтП и фанеры при их изготовлении в зависимости от функционального состава КФС и технологических факторов их получения. Путем решения оптимизационных задач найдены рациональные значения технологических факторов синтеза КФС, обеспечивающих изготовление ДКМ с заданными физико-механическими показателями и уровнем выделения формальдегида (классов E1 и E0). Подтверждена прогнозирующая способность полученных уравнений путем сравнения расчетных и экспериментальных данных.

9. В промышленных условиях на технологических линиях производства КФС ОАО "Уралхимпласт" (г. Н-Тагил) осуществлено уточнение экспериментально-статистических моделей производства смолы ПКП-11 для изготовления экологически безопасных ДСтП.

10. Проведенные исследования по синтезу КФПК позволили внедрить его производство на ОАО "Уралхимпласт". Объем производства с августа 1994 г. по настоящее время составил более 43 000 т. С использованием КФПК производятся как стандартные КФС, так и новые марки смол. Разработанная технология производства КФПК позволяет снизить себестоимость производства КФС в среднем на 20 % за счет применения россыпного карбамида и уменьшения доли ручного труда, формировать структуру и свойства КФС.

11. Полученные закономерности влияния технологических факторов синтеза КФС на свойства и функциональный состав смол были использованы при разработке способа и технологии производства новых марок смол. Разработаны и внедрены на ОАО "Уралхимпласт" технологии производства КФС марок ПКП-11, КФ-Ж(ФН), ПКП-20 для изготовления экологически безопасных ДСтП и фанеры. С положительным результатом КФС испытаны АО ДСП (г. Екатеринбург) – ДСтП, содержание формальдегида 3,0 мг/100 г; АО "Фанком" (п. В-Синячиха) – фанера 16 мм, содержание формальдегида 9,0 мг/100 г; "Фалько" и "Интершпан" (Венгрия) – ДСтП, содержание формальдегида соответственно 7,0 и 3,0 мг/100 г; предприятием ДСтП при Магнитогорском металлургическом комбинате – ДСтП содержание формальдегида 8,0 мг/100 г.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикаци-

1. Технология получения карбамидоформальдегидного конденсата / В.В. Глухих, В. Г.Бурындин, А. А. Михеев, Т. А. Глазырина // Информационный листок, №761-95.-ЦНТИ Екатеринбург, 1995.
2. Малотоксичные карбамидоформальдегидные смолы/ В.В. Глухих, В.Г. Бурындин, Т.С. Выдрина, А.А. Михеев, С.В. Томилова// Информационный листок, №760-95.-ЦНТИ Екатеринбург, 1995.
3. Бурындин В.Г., Поспелова Е.Ю. Синтез форконденсата с мольным избытком формальдегида и свойства карбамидных смол на его основе// Вклад ученых и специалистов в развитие химико-лесного комплекса: Тез. докл. обл. научно-технич. конф. - Екатеринбург, УГЛТА, 1995.- с.125-126.
4. Глухих В.В., Войт В.Б., Бурындин В.Г., Лобанова Э.Б. Влияние старения карбамидных смол на их свойства и свойства древесностружечных плит //Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. науч. тр.- Екатеринбург, 1995. - с.26-33.
5. Бурындин В.Г., Поспелова Е.Ю. Синтез и свойства концентрата и карбамидоформальдегидных смол на его основе // Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. науч. тр.- Екатеринбург, 1995.- с.38-42.
6. Бурындин В.Г. Научно-технические разработки кафедры технологии переработки пластмасс УГЛТА. Научно-практич. конф. по рынку смол, клееных, лакокрасочных, отделочных и других материалов для предприятий лесного комплекса, актуальным проблемам их производства, торговли и применения. М.: ОЦМПКлеспром, 1995 (Деревообрабатывающая промышленность, 1995, №6.- с.22-23).
7. Минераловатные плиты пониженной токсичности / В.В. Глухих, Т.С. Выдрина, В.Г. Бурындин// Информационный листок, №101-96.-ЦНТИ, Екатеринбург, 1996.
8. Глазырина Т. А., Бурындин В.Г., Глухих В.В. Изучение состава и свойств форконденсата для получения малотоксичных карбамидоформальдегидных олигомеров. Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений: Тез. докл. Восьмой междунар. конф. молодых ученых. - Казань: КГТУ, 1996. - с.22.
9. Томилова С.В., Демина Е.В., Бурындин В.Г., Глухих В.В., Выдрина Т.С. Синтез модифицированных гликолями карбамидоформальдегидных олигомеров и влияние их на токсичность древесностружечных плит. Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений: Тез. докл. Восьмой междунар. конф. молодых ученых. - Казань: КГТУ, 1996.- с.26-27.
10. Ахатов М.Ф., Выдрина Т.С., Глухих В.В., Бурындин В.Г. Карбамидоформальдегидные олигомеры для получения минераловатных плит пониженной токсичности: Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений: Тез. докл. Восьмой междунар. конф. молодых ученых. - Казань: КГТУ, 1996.- с.28-29.
11. Бурындин В.Г., Глухих В.В., Ляхов В.К., Михеев А.А. Оптимизация процессов получения малотоксичных карбамидных смол для древесностру-

## Электронный архив УГЛТУ

жечных плит Строение, свойства и качество древесины-96: Тез.докл. II Международ. симпозиума. - М.- Мытищи: МГУЛ, 1996.-с.91.

12. Выдрина Т.С., Глухих В.В., Бурьиндин В.Г., Попова А.П. Карбамидные смолы для получения древесностружечных плит и фанеры класса Е1// Вклад ученых и специалистов в развитие химико-лесного комплекса: Тез.докл. Обл. научно-технич. конф.- Екатеринбург, УГЛТА, 1997.- с.147-148.

13. Бурьиндин В.Г., Томилова С.В., Глазырина Т.А., Машкен Е.Г. Изучение свойств форконденсатов и КФС на его основе// Вклад ученых и специалистов в развитие химико-лесного комплекса: Тез.докл. Обл. научно-технич. конф.- Екатеринбург, УГЛТА, 1997.- с.150.

14. Бурьиндин В.Г., Глухих В.В. Влияние химического состава древесных композиционных материалов на их токсичность//Рук.деп. в ВИНТИ, №2701-В96 от 22.08.96.- УГЛТА, Екатеринбург, 1996.- 39 с.- Библ. 53 назв.

15. Глухих В.В., Бурьиндин В.Г., Коршунова Н.И., Войт В.Б., Балакин В.М. Изменение функционального состава и свойств карбамидоформальдегидных смол при их хранении. Изв.ВУЗов. Лесной журнал, 1996, №4-5.- с.153-159.

16. Бурьиндин В.Г., Глухих В.В., Томилова С.В., Глазырина Т.А. Статистические модели процессов производства карбамидных смол с заданными свойствами для изготовления малотоксичных древесных композиционных материалов / Рук. деп. в ВИНТИ, №379-В97 от 07.02.97.- УГЛТА, Екатеринбург, 1997.- 63с.- Библ. 33 назв.

17. Бурьиндин В.Г., Глухих В.В., Томилова С.В. Изучение функционального состава карбамидных смол методом ИК-спектроскопии// Тез. докл. XIII Уральской конф. по спектроскопии. -Заречный, 1997. - с.32-33.

18. Томилова С.В., Бурьиндин В.Г., Глухих В.В., Баженова А.В. Влияние карбамидных смол, модифицированных азотсодержащими циклическими структурами, на токсичность ДСтП // Эколого-экономические проблемы лесного комплекса: Тез.докл. научно-практич. конф. - С-Петербург, 1997.- с.128.

19. Бурьиндин В.Г., Глухих В.В., Томилова С.В., Глазырина Т.А. Получение экологически безопасных древесностружечных плит // Эколого-экономические проблемы лесного комплекса: Тез.докл. научно-практич. конф. - С-Петербург, 1997.- с.128-129.

20. Бурьиндин В.Г., Глухих В.В., Ляхов В.К., Михеев А.А. Оптимизация процессов получения малотоксичных карбамидных смол для древесностружечных плит// Строение, свойства и качество древесины-96: Труды II Международного симпозиума -М.-Мытищи: МГУЛ, 1996.- с.282-286.

21. Buryndin V.G., Glukhikh V.V., Tomilova S.V., Glazyrina T.A.. Chemical structure and toxicity of urea-fomaldehyde adhesives// Adhesives in wood-working industry: Zbornik referatov XIII Symposium .- Vinne, Slovakia, 1997.- p.156-158.

22. Томилова С.В., Бурьиндин В.Г., Баженова А.В. Влияние циклических азотсодержащих структур на свойства смол и древесностружечных плит на их основе// Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. науч. тр.- УГЛТА, Екатеринбург, 1997.- с.42 – 46.

## Электронный архив УГЛТУ

23. Бурындин В.Г., Глухих В.В., Томилова С.В., Глазырина Т.А. Оптимизация периодического процесса получения карбамидной смолы ПКП-11 для древесностружечных плит // Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. науч. тр.-УГЛТА, Екатеринбург, 1997.- с.31 – 41.
24. Глухих В.В., Бурындин В.Г., Томилова С.В., Глазырина Т.А., Баженова А.В. Новые карбамидоформальдегидные смолы для производства экологически безопасных древесностружечных плит// Древесностружечные плиты. Новые разработки: Тез. докл. научно-практич. семинара.- Санкт-Петербург, 1997 (Деревообрабатывающая промышленность, 1997, №4 - с.29-31).
25. Томилова С.В., Бурындин В.Г., Глухих В.В. Модифицированные метилольными производными карбамида карбамидоформальдегидные смолы для получения экологически чистых ДСтП// Техника и технология экологически чистых производств: Тез. докл. II Междунар. симпозиума молодых ученых, аспирантов и студентов. - М., 1998. - с. 88.
26. Томилова С.В., Бурындин В.Г., Глухих В.В. Модификация карбамидоформальдегидных олигомеров циклическими производными карбамида// Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений: Тез. докл. IX Междунар. конф. молодых ученых. - Казань, 1998.-с.23.
27. Баженова А.В., Машкен Е.Г., Томилова С.В., Бурындин В.Г. Влияние состава конденсационного раствора на свойства карбамидоформальдегидных олигомеров// Проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тез. докл. VIII Всероссийской студ. конф. - Екатеринбург, УРГУ, 1998.- с.169 – 170.
28. Томилова С.В., Бурындин В.Г., Машкен Е.Г. Снижение выделения формальдегида из ДСтП созданием малотоксичных карбамидных смол заданного функционального состава// Безопасность биосферы-97: Тез. докл. Всероссийского научного молодежного симпозиума. - Екатеринбург, 1997.- с.106.
29. Buryndin V.G., Glukhikh V.V., Glazyrina T.A. Mathematical models for control of the Urea-Formaldehyde Condensate// Conferance on Organic Chemistry: Program and Abstracts International Memorial I. Postovsky.- USTU, Ekaterinburg, 1998.- p.53.
30. Glukhikh V.V., Buryndin V.G., Tomilova S.V. Preparation low toxicity particle board of optimization technology of urea-formaldehyde resins// Vybrane procesy pri chemickom spracuvani dreva. – Zvolen, 1998. – P.309 – 310.
31. Томилова С.В., Бурындин В.Г., Глухих В.В., Анискевич Л.Г. Зависимость свойств ДСтП от модификации карбамидоформальдегидных олигомеров метилендикарбамидом в присутствии этиленгликоля// Социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса: Тез. докл. междунар. научно-технической конф. – Екатеринбург, 1999. – С.155 –156.
32. Бурындин В.Г., Глухих В.В., Томилова С.В., Шейнова Т.В., Шейнова А.В. Изготовление малотоксичных древесностружечных плит на основе КФС, полученных при оптимизационных условиях// Социально-эконо-

мические и экологические проблемы лесного комплекса: Тез. докл. междунар. научно-технической конф. – Екатеринбург, 1999. – С.163 – 164.

33. Buryndin V.G., Glukhikh V.V., Tomilova S.V. Analysis of a functional structure UF resins for obtaining ecological particle boards// Adhesives in wood-working industry: Zbornik referatov XIV Symposium. - Vinne, Slovakia, 1999.- p.106-108.

34. Технология получения новых карбамидоформальдегидных смол/ В.В.Глухих, В.Г.Бурындин. – Инновации (спец.выпуск: новые технологии, маркетинг, инвестиции, внедрение), Санкт-Петербург, август, 1997. – С.45.

35. Бурындин В.Г., Глухих В.В., Томилова С.В. Изучение функционального КФС для получения экологически безопасных ДСтП // Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. науч. тр.-УГЛТА, Екатеринбург, 1999.- с.36 – 51.

36. Бурындин В.Г., Томилова С.В., Глухих В.В., Глушаченкова И.Н. Влияние аммиака на свойства КФС и ДСтП на их основе // Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. науч. тр.-УГЛТА, Екатеринбург, 1999.- с.28 – 35.

37. Патент №2070895 (РФ). МКИ<sup>6</sup> С 08G 12/12. Способ получения карбамидоформальдегидного конденсата/ В.Г. Бурындин, В.В. Глухих, А.А. Михеев, В.К. Ляхов. - БИ №36, 1996.

38. Патент №2061707 (РФ). МКИ<sup>6</sup> С 08G 12/12. Способ получения карбамидоформальдегидной смолы/ В.Г. Бурындин, В.В. Глухих, А.А. Михеев, В.К. Ляхов. – БИ №16, 1996.

39. Патент №2086571 (РФ). МКИ<sup>6</sup> С 08G 12/12. Способ получения карбамидоформальдегидного конденсата/ В.Г. Бурындин, В.В. Глухих, А.А. Михеев, В.К. Ляхов. – БИ №22, 1997.

40. Патент №2081886 (РФ). МКИ<sup>6</sup> С 08G 12/12. Способ получения карбамидоформальдегидной смолы/ В.Г. Бурындин, В.В. Глухих, А.А. Михеев, В.К. Ляхов. – БИ №17, 1997.

41. Патент №2080334 (РФ). МКИ<sup>6</sup> С 08G 12/12. Способ получения карбамидоформальдегидной смолы/ В.Г. Бурындин, Т.С. Выдрина, В.В. Глухих, А.А. Михеев, В.К. Ляхов, В.Е. Цветков. – БИ №15, 1997.

42. Патент №2114130 (РФ). МКИ<sup>6</sup> С 08G 12/12. Способ получения карбамидоформальдегидной смолы / В.Г. Бурындин, В.В. Глухих, Т.С. Выдрина, А.А. Михеев, В.К. Ляхов – БИ №18, 1998.

43. Заявка EP №0 743 331 A1. C08 G, 12/12. Method of obtaining a carbamid-formaldehyde resin and a condensate for the manufacture of the same / V.G. Buryndin, V.V. Glukhikh, A.A. Mikheev, V.K. Lyakhov. - European Patent Bulletin, 47, 1996.- p.66.