

УДК 674.815-41:630.924.834

В.М.Балакин, В.В.Глухих, Ю.Ю.Горбунова,  
С.А.Орлов, О.В.Большухина, О.Г.Пинягина  
(Уральский лесотехнический институт)

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФЕНОЛОВ НА СВОЙСТВА МОЧЕВИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ И ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

При производстве древесных композиционных материалов в качестве связующих и клеев как в нашей стране, так и за рубежом, используются, в основном, мочевиноформальдегидные смолы. Они наряду с доступностью, низкой стоимостью и технологичностью применения, имеют и существенные недостатки: высокую токсичность, низкую термическую и гидротермическую устойчивость после отверждения и др. Поэтому актуальной является проблема получения новых мочевиноформальдегидных олигомеров (МФО) с улучшенными свойствами [1]. Проблему улучшения свойств МФО решают в двух направлениях: модификацией промышленных мочевиноформальдегидных смол и синтезом новых МФО путем совместной поликонденсации мочевины, формальдегида и других соединений [1, 2].

В данной работе были использованы оба метода. Выбор фенолов для модификации был обусловлен тем, что согласно литературным данным они необратимо реагируют с формальдегидом как в кислой, так и в щелочной среде [3] и могут играть роль поглотителей токсичного формальдегида при введении их в ДСТП [4]. Кроме этого, известно [5, 6], что введение фенолов в структуру МФО увеличивает водостойкость модифицированных связующих и материалов, изготовленных на их основе.

Цель исследований заключалась в оценке влияния фенолов и методов модификации МФО на выделение формальдегида из готовых древесностружечных плит. В качестве фенольных компонентов использовали резорцин и фенол, как реакционноспособные и многофункциональные по отношению к формальдегиду. Фенол также является крупнотоннажным химическим продуктом.

В работе применялись: промышленная карбамидоформальдегидная смола КФ-МТ различных партий, изготовленная Нижне-Тагильским заводом пластмасс ПО "Уралхимпласт" по ГОСТ 14231-78 (табл. I), хлористый аммоний технический по ГОСТ 2210-73, фенол квалификации "ч", резорцин квалификации "ч", мочевины марки "А"

техническая гранулированная по ГОСТ 2081-75, формалин 37-процентный по ГОСТ 1625-75, едкий натр квалификации "ч", 25-процентный раствор аммиака в воде.

Методика синтеза мочевиноформальдегидного олигомера была подобна промышленному способу получения смолы КФ-МТ на Нижне-Тагильском заводе пластмасс ПО "Уралхимпласт", но осуществлялась по периодическому методу в четыре стадии.

Первая стадия: в трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой, контактным термометром загружается 37-процентный формалин (3,0 М формальдегида). Добавлением щелочного раствора (смесь 5-процентного водного раствора едкого натра и 25-процентного водного раствора аммиака при массовом соотношении 1:5) при перемешивании доводят pH формалина до значения 7,0...7,5. После этого в колбу вносится мочевина (1,5 М). Температура в колбе повышается до 90...92°C с помощью водяной бани. При этой температуре и перемешивании смесь выдерживается в течение 30 мин.

Вторая стадия: выдержка смеси продолжается при температуре 90...92°C до самопроизвольного достижения  $\text{pH} < 6$  (но не более 30 мин). После этого pH смеси доводят до 6,8...7,0 щелочным раствором, и содержимое колбы охлаждается до 70...72°C.

Третья стадия: при температуре 65...70°C производится вакуум-сушка конденсационного раствора и отгоняется вода в количестве 20% от массы исходных компонентов до достижения показателя преломления 1,450...1,452.

Четвертая стадия: смола охлаждается до 65...68°C. При этой температуре и перемешивании добавляется в колбу 0,9 М мочевины и при температуре 60°C проводится доконденсация в течение 30 мин. Полученная смола быстро охлаждается до 25...30°C и в дальнейшем хранится при температуре 5...7°C. Характеристика олигомера приведена в табл.2.

Методика синтеза мочевинофенолформальдегидных (МФФО) и мочевинорезорцинформальдегидных (МРФО) олигомеров была аналогична получению мочевиноформальдегидного олигомера. Используемая фенольная добавка загружалась на первой, второй или четвертой стадиях в количестве 1,5 и 10 моль% от общего количества мочевины, используемой для получения МФО. При этом количестве мочевины, добавляемое на четвертой стадии деконденсации, уменьшается соответственно на 0,023; 0,115; 0,230 М. Мочевинофенолформальдегидные олигомеры в соответствии со стадией введения фенола и его коли-

# Электронный архив УГЛТУ

Таблица 1

Физико-химические свойства смолы КФ-МТ и ее композиций с фенолами

Добавка		рН	Вязкость по ВЗ-4, с	Время желатинизации при 100°С с <i>НН<sub>4</sub> СС, с</i>	Доля свободного формальдегида, %	Доля метилольных групп, %
Наименование	Содержание в связующем, мас.% от сухого остатка смолы					
Фенол	-	8,3	35	55	0,30	15,0
	I	8,5	28	55	0,25	15,2
	5	8,0	29	54	0,25	16,8
	10	7,0	30	50	0,24	19,0
Резорцин	I	8,0	28	59	0,19	15,4
	5	7,5	29	70	0,16	19,7
	10	7,0	33	76	0,13	25,5

Таблица 2

Физико-химические свойства олигомеров

Олигомер	Массовая доля сухого остатка, %	Вязкость по ВЗ-4, с	Время желатинизации при 100°С с <i>НН<sub>4</sub> СС, с</i>	Массовая доля свободного формальдегида, %	Массовая доля фенола, %	Массовая доля метилольных групп, %
КФ-МТ (лабораторный образец)	74	23	58	0,83	0	19,3
МФФ0-I-01	57	25	60	0,55	1,25	14,9
МФФ0-I-05	64	29	68	0,58	2,37	23,1
МФФ0-I-10	59	30	70	0,66	2,92	22,9
МФФ0-II-01	64	68	48	0,80	0,70	27,8
МФФ0-II-05	64	24	53	0,84	0,19	19,1
МФФ0-II-10	72	32	50	0,55	4,39	21,7
МФФ0-IV-01	69	18	50	0,58	0,93	20,5
МФФ0-IV-05	64	30	56	0,91	3,69	20,9
МФФ0-IV-10	68	30	60	0,79	3,74	20,8
МРФ0-I-01	63	30	44	0,51	2,21	13,91
МРФ0-II-01	64	45	70	0,61	1,58	13,2
МРФ0-IV-01	66	30	50	0,60	1,55	17,3
МРФ0-IV-05	68	32	67	0,52	1,83	20,7

чеством были условно обозначены МФФ0-I-0I, МФФ0-I-05 и т.д., а мочевинорезорцинформальдегидные - МРФ0-I-0I и т.д. Характеристика свойств этих олигомеров приведена в табл. 2.

Связующие готовились за 15 мин до применения смешением промышленного или лабораторного образца олигомера (МФ0 или мочевинофенолформальдегидного) с 20-процентным водным раствором хлористого аммония и твердыми фенольными добавками. Количество отвердителя составляло I, фенолов - 0,5...10 мас.% от сухого остатка олигомера. Характеристика свойств связующих приведена в табл. I, 2. Раствор связующего разбавлялся водой до получения 60-процентной концентрации по сухому остатку.

Для олигомеров через сутки после получения определяли физико-химические свойства в соответствии с ГОСТ I423I-78 [7]. Для олигомеров МФФ0 и МРФ0 массовая доля свободного формальдегида определялась по ГОСТ I6704-7I [8], а свободного фенола - по ГОСТ 20907-75 [9]. Массовая доля метилсольных групп определялась по реакции с йодом [10]. Результаты определений приведены в табл. I, 2.

Все плиты изготовлялись из древесной нефракционированной стружки. Расход связующего составлял I3 мас.% сухого остатка олигомера от массы абсолютно сухой стружки. Расчет всех компонентов производился с учетом получения ДСтП плотностью 650 кг/м<sup>3</sup>, толщиной I6 и 20 мм. Изготовление плит проводилось с предварительной холодной подпрессовкой ( $P_{уд.} = 0,5...I,0$  МПа в течение 30...60 с) с последующим прессованием с ограничительными упорами при температуре I60...I70°C и удельном давлении I,5...2,0 МПа. Время выдержки в прессе - 0,5 мин/мм толщины плиты. Плиты выдерживались в комнатных условиях. Через сутки после изготовления из ДСтП (размером 250 x 250 мм) вырезались образцы площадью 25 x 25 мм для определения плотности, влажности плит и выделения из них формальдегида. После I4 сут с момента получения ДСтП из них вновь выпиливались образцы площадью 25 x 25 мм для определения токсичности, а также образцы площадью 50 x 50 мм для определения водопоглощения и линейного расширения, предела прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты и 200 x 50 мм для определения предела прочности плиты при статическом изгибе. Для приготовления контрольных плит в качестве связующего использовалась смесь промышленного или лабораторного образца смолы КФ-МТ и хлористого аммония. Для каждого связующего было испытано по

# Электронный архив УГЛТУ

4...6 образцов плиты, чтобы определить выделение формальдегида методом *WKI* и физико-механические свойства. Полученные данные приведены в табл. 3 и на рисунке.

Таблица 3

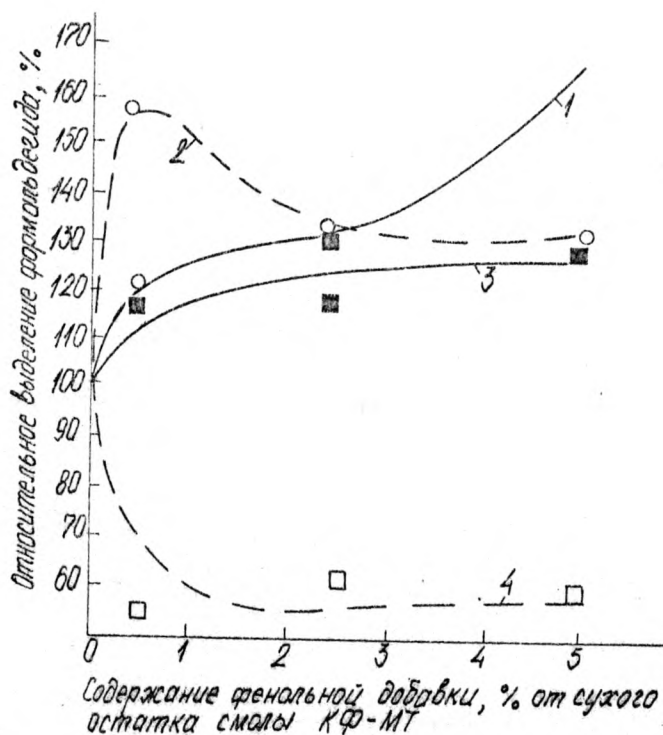
Влияние олигомеров на выделение формальдегида из однослойных ДСтП толщиной 16 мм

Олигомер	Относительное выделение формальдегида из плит (%) после их изготовления на	
	2-е сут.	15-е сут
КФ-МТ (лабораторный образец)	100(14,65 мг/100г плиты)*	100(12,96 мг/100г плиты)*
МФФ0-I-01	66	30
МФФ0-I-05	53	54
МФФ0-I-10	109	84
МФФ0-II-01	42	41
МФФ0-II-05	96	133
МФФ0-II-10	131	196
МФФ0-IV-01	60	45
МФФ0-IV-05	86	158
МФФ0-IV-10	148	248
МРФ0-I-01	37	38
МРФ0-II-01	54	43
МРФ0-IV-01	16	16
МРФ0-I4-05	22	51

\* В скобках приведены абсолютные значения выделения формальдегида.

Методика анализа описана в работе [11]. Определения проводились при комнатной температуре (22,5±2,5°C).

Добавки фенола и резорцина в изученных количествах хорошо совмещаются с промышленными образцами смолы КФ-МТ, незначительно изменяя их цвет до бледно-розового. Смешиваемость полученных композиций с водой в соотношении по объему 1:2 полная, их жизнеспособность (время желатинизации с хлористым аммонием при 20°C) превышает жизнеспособность исходной смолы КФ-МТ, при 100°C без отвердителя они не отверждаются в течение 10 мин. Представленные в табл. 1 данные показывают, что фенол и резорцин, как слабые кислоты, незначительно снижают pH смолы с увеличением их доли в композиции, не оказывают влияния на вязкость КФ-МТ. Резорцин



Зависимость относительного выделения формальдегида из ДСтП (на вторые сутки после изготовления) от состава связующего:

- 1 - КФ-МТ + фенол; 3 - КФ-МТ + фенол +  $NH_4Cl$ ;  
 2 - КФ-МТ + резорцин; 4 - КФ-МТ + резорцин +  $NH_4Cl$

замедляет скорость отверждения смолы при  $100^{\circ}C$  пропорционально его доле в композиции. И фенол, и резорцин снижают содержание свободного формальдегида и увеличивают содержание метилольных групп в смоле. Причем резорцин проявляет это действие в большей степени, чем фенол, из-за его большей реакционной способности при реакции с формальдегидом. Однако значительное увеличение содержания метилольных групп (до 4...10,5 %) невозможно объяснить только реакцией фенолов со свободным формальдегидом, так как снижение содержания свободного формальдегида происходит всего на 0,06...0,17 %. Можно предположить, что либо методика определения метилольных групп не может применяться при наличии

в системе фенолов (из-за возможной реакции фенолов с йодом), либо фенолы вызывают химические изменения строения мочевиноформальдегидных олигомеров, отщепляя формальдегид от аминометиленэфирных группировок и превращая его в дополнительные количества метилолфенолов. Но эти предположения требуют дополнительных экспериментальных подтверждений.

Полученные методом *WKI* данные по выделению формальдегида из однослойных ДСтП толщиной 20 мм (см. рисунок) показывают, что по сравнению с контрольными плитами для плит с добавками фенола с отвердителем неожиданно наблюдается увеличение эмиссии формальдегида пропорционально количеству добавки. Снижение токсичности плит (до 40%) имеет место только при использовании резорцина с хлористым аммонием. При этом эффект достигается уже при добавке 1% резорцина и в дальнейшем с ростом его дозировки до 10% не увеличивается. Эти закономерности сохраняются и для плит, имеющих возраст около месяца.

Эффект увеличения токсичности ДСтП в присутствии добавок (в том числе фенольных соединений - лигносульфонатов) наблюдал *B. Meyer* [6]. Однако причины этого явления пока неясны. Снижение выделения формальдегида из плит под влиянием резорцина описывает *E. Raffaele* [4]. Он объясняет это, в основном, уменьшением количества МФО (на 20%). В условиях нашего эксперимента количество КФ-МТ всегда было постоянным, а токсичность плит уменьшилась на 40%. Так же, как в работах [4,6], нами установлено, что добавки фенола и резорцина практически не оказывают влияния на физико-механические свойства плит. Относительно действия фенола и резорцина на свойства МФО и ДСтП можно сказать, что снижение содержания свободного формальдегида в смоле КФ-МТ под влиянием добавки не является гарантией уменьшения токсичности плиты.

Полученные образцы МФФО и МРФО представляют собой однородные суспензии от бледно-розового до темно-розового цвета с pH 7,5...8,0, хорошо совместимые с водой (в соотношении по объему 1:2), имеющие высокую жизнеспособность (не менее 18 ч). Внесение резорцина на I, II стадиях синтеза в количестве 5 и 10% приводит к получению водонерастворимого, гелеобразного олигомера.

Олигомеры МФФО и МРФО (см. табл. 2) мало отличаются от полученной нами смолы КФ-МТ по вязкости, скорости отверждения при 100°C, содержанию метилольных групп (за исключением образцов МРФО-I-OI и МРФО-II-OI). Почти все они характеризуются меньшим

содержанием свободного формальдегида. При этом не наблюдается закономерностей в зависимости свойств олигомеров от доли в их составе фенола и его химического строения. Результаты определения массовой доли свободных фенолов в смолах свидетельствуют о несовершенности методики анализа.

Древесностружечные плиты, полученные на связующих МФФ0 и МРФ0 с хлористым аммонием, по внешнему виду, физико-механическим свойствам не отличались от плит на смоле КФ-МТ (только в некоторых случаях водопоглощение было выше на 6...8 %).

Полученные результаты (см. табл. 3) по определению выделения формальдегида из ДСтП на вторые и пятнадцатые сутки после их изготовления показывают, что введение фенола, и резорцина в структуру МФ0 на любой стадии синтеза в количестве 1 мольн.% (0,5 % от массы олигомера) снижает токсичность плит по сравнению с контрольными до 84% (олигомер МРФ0-IV-01). Дальнейшее увеличение доли фенолов уменьшает этот эффект. Если сравнить данные табл. 3 и рисунка, то оказывается, что введение фенолов на стадии синтеза смолы КФ-МТ имеет в 2 раза больший эффект на снижение выделения формальдегида из плит, чем добавка их к готовой смоле.

## Выводы

1. Добавки фенола и резорцина к смоле КФ-МТ снижают содержание в ней свободного формальдегида (в композиции) и не оказывают существенного влияния на технологичность связующего (жизнеспособность, вязкость, скорость отверждения при 100°C).
2. Полученные мочевинофенолформальдегидные и мочевинорезорцинформальдегидные олигомеры отличаются по физико-химическим свойствам от смолы КФ-МТ, в основном, меньшим содержанием свободного формальдегида.
3. Добавки фенола и резорцина к готовой смоле КФ-МТ или в процессе ее синтеза не оказывают существенного влияния на физико-механические свойства ДСтП, но с целью снижения выделения из них формальдегида более эффективным оказалось применение мочевинофенолформальдегидных и мочевинорезорцинформальдегидных олигомеров.



## Литература

- I. Азаров В.И. Модификация карбаминоформальдегидных смол и применение их в древесных материалах: Автореф. дис... техн. наук. - М., 1983. - 34 с.
2. Азаров В.И. Применение модифицированных карбаминоформальдегидных смол в деревообрабатывающей промышленности//ВНИПИЭИ-Леспром. Плиты и фанера, 1981. - Вып.7. - 36 с.
3. Силинг М.И. Фенолформальдегидные олигомеры//Итоги науки и техники. Сер.Хим.и технология высокомолекулярн. соединений.- 1977. - Т. II. - С. II9-162.
4. *Roffael E. Modifizierung von Harnstoffformaldehydharzen mit Resorcin, Adhäsion, 1980. Bd.24, N 12.- S. 422-424.*
5. Тёмкина Р.З. Синтетические клеи в деревообработке. - М.: Лесная промышленность, 1971. - 288 с.
6. *Meyer B., Johns W.E., Wood J.-K. Formaldehyde Release From Sulfur-Modified Urea-Formaldehyde Resin Systems // Forest Prod. J., 1980, Vol.30, N3.- P. 24-31.*
7. ГОСТ 14231-78. Смолы карбаминоформальдегидные. Технические условия. - М.: Изд. стандартов, 1978.
8. ГОСТ 16704-71. Смолы фенолоформальдегидные. Методы определения содержания свободного формальдегида.-М.: Изд. стандартов, 1981. - 4 с.
9. ГОСТ 20907-75. Смолы фенолоформальдегидные жидкие. Технические условия. - М.: Изд. стандартов, 1982. - 24 с.
10. Анализ конденсационных полимеров/ Калинина Л.С., Моторина М.А., Никитина Н.И., Хачапуридзе Н.А.-М.: Химия, 1984. - 296 с.
- II. *Roffael E., Melhorn L. Methoden Zur Beurteilung der Formaldehydeabgabe von Spanplatten, Holz- und Kunststoffverarbeitung, 1977,- N 10.- S. 769-777.*