

6. Беллами А. Спектры сложных молекул. М. 1963. 590с.

УДК 674.815-41 : 630.824.834

И.А.Гамова, Е.А.Нагибина, Н.С.Тиме  
(Ленинградская лесотехническая академия)

## ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ

В настоящем сообщении представлены результаты исследований физико-химических свойств карбаминоформальдегидного олигомера, модифицированного продуктами начальной конденсации фенола и формальдегида.

Ранее было показано, что применение композиционных связующих, получаемых совмещением карбамидных и фенольных олигомеров, обеспечивает клеевое соединение повышенной водо- и термостойкости [1, 2]. Можно ожидать, что такое связующее будет более устойчивым к термогидролитическим воздействиям, в результате которых происходят разрушение карбаминоформальдегидного олигомера (КФО) и выделение формальдегида, определяющего токсичность древесно-стружечных плит (ДСП).

Изучали свойства композиционного связующего, состоящего из карбаминоформальдегидного олигомера марки КФ-МТ и начальных продуктов конденсации фенольной смолы - фенолоспиртов марки Б (ФС).

Для приготовления изучаемых смесей приводили карбамидную смолу к 50-процентной концентрации по сухому веществу и смешивали ее с ФС в соотношениях: 10:90, 30:70, 50:50, 70:30, 90:10. Определяли время желатинизации полученных смесей, а также вязкость и значение pH после их приготовления и через 10 сут.

Представленные в табл.1 данные свидетельствуют о том, что все композиции имеют рабочую вязкость, которая не из-

# Электронный архив УГЛТУ

меняется через 10 сут, а визуальный контроль показал, что жизнеспособность сохраняется в течение трех месяцев. Композиции, содержащие более 30% ФС, не отверждаются стандартным методом, применяемым для КФО, при 100°C на кипящей водяной бане. При 160°C время желатинизации лежит в пределах от 60 до 165 с, увеличиваясь с увеличением содержания карбамидоформальдегидного компонента (табл.1).

Таблица 1  
Физико-химические свойства связующих

Состав связующего, %		рН	Вязкость после приготовления, с	Вязкость через 10 сут, с	Время желатинизации при 160°C, с
КФ-МТ	ФС				
10	90	8,7	14,2	16	60
30	70	8,6	15,2	16	75
50	50	8,4	17	18	86
70	30	8,3	20	22	130
90	10	8,3	25	26	165
100	-	8,2	37	37	240

Следует отметить, что на желатинизацию фенольных смол влияет температура, а для КФО (без катализатора) она не существенна. Так, например, время желатинизации КФО при 130°C составляет 280 с, а при 160°C - 243 с, в то время как ФС отверждаются при 130°C за 120, а при 160°C - за 53 с, т.е. время желатинизации сокращается в 2,5 раза. Подобным образом ведет себя смесь КФО и ФС (табл.2)

Таблица 2  
Зависимость времени желатинизации от температуры

Связующие вещества	Время желатинизации, с, при температуре, °C			
	130	140	150	160
КФО	280	258	253	243
ФС	120	92	73	53
КФО:ФС(1:1)	197	135	124	86

# Электронный архив УГЛТУ

Для изучения термогидролитической устойчивости композиционного связующего образцы высушивали в вакууме, затем подвергали термообработке при 100, 130, 160°C в течение 15 мин. Применяли следующие методики: обработку образцов холодной водой и кипячение отвержденной смолы в воде при гидромодуле 1:100 и отгонку воды, содержащей формальдегид, с помощью толуола, для чего использовали установку Дина-Старка.

Количество формальдегида, вымываемого холодной водой из образцов отвержденного композиционного связующего, зависит от соотношения КФО и ФС и температуры отверждения (табл.3). Из образцов, отвержденных при 160°C, выделяется формальдегида в 7...10 раз меньше, чем из отвержденных при 100°C. Существенно влияет состав: так, например, при соотношении КФО и ФС 50:50 выделенное количество формальдегида уменьшается в 4...5 раз, при соотношении 70:30 – в 1,5...2 раза по сравнению с количеством выделяющегося из КФО формальдегида.

Таблица 3  
Количество формальдегида, экстрагируемого холодной водой

Состав связующего, %		Содержание формальдегида, %, при температуре обработки, °С		
		100	130	160
КФО	ФС			
10	90	0,029	0,023	0,004
30	70	0,047	0,021	0,007
50	50	0,101	0,024	0,012
70	30	0,268	0,076	0,021
90	10	0,405	0,106	0,039
100	--	0,430	0,115	0,049

Интересно было проследить влияние воды и температуры на устойчивость связующих. Экстракция формальдегида горячей водой с последующей отгонкой в парах толуола показала, что абсолютное количество выделившегося формальдегида увеличивается, при этом образцы, отвержденные при более высокой температуре, менее чувствительны к воздействию кипящей

воды (табл.4). Можно отметить, что влияние соотношения компонентов на выделение формальдегида под действием горячей воды сказывается меньше, чем влияние температуры отверждения.

Таблица 4

Количество формальдегида, экстрагируемого водой  
на установке Дина-Старка

Состав связующего, %		Содержание формальдегида, %, при температуре обработки, °С		
		100	130	160
КФО	ФС			
10	90	0,79	0,05	0,04
30	70	2,15	0,13	0,10
50	50	2,53	0,59	0,23
70	30	3,19	0,98	0,29
90	10	7,15	1,43	0,34
100	-	7,55	1,44	0,38

Таким образом, применение метода термогидролитического воздействия на отвержденные образцы смол свидетельствует о том, что неустойчивым компонентом композиционного связующего является КФО, причем введением не менее 30 мас. % ФС можно добиться снижения выделения формальдегида в 1,5...3 раза.

Содержание азота (табл.5), оставшегося в твердых остатках после экстракции горячей водой, зависит от соотношения КФО и ФС и температуры обработки образцов. По количеству азота можно судить о гидролитической устойчивости содержащего его компонента (КФО). Повышение температуры обработки композиции незначительно влияет на изменение содержания азота в остатках после термогидролитической обработки отвержденных композиций.

Данные, полученные при определении модуля сдвига отвержденных композиций, свидетельствуют об образовании более жесткой структуры. Для опыта готовились пленки композиционного связующего, которые обрабатывали при 100 и 130°С. Сущность метода заключается в определении резонансной час-

# Электронный архив УГЛТУ

тоты крутильных колебаний для тонкого образца в форме диска в звуковом диапазоне частот от 50 до 800 Гц. Как показали исследования, с изменением температуры обработки пленок величина модуля сдвига растет независимо от состава композиции (табл.6). При сравнении показателей различных композиций необходимо отметить, что с увеличением содержания КФО значение модуля сдвига возрастает почти вдвое. Это свидетельствует о повышении жесткости структуры полимера и увеличении контактов в единице объема.

Таблица 5  
Количество азота в остатках смол после экстракции

Остав связующего, %		Содержание азота, %, при температуре обработки, °С		
КФО	ФС	100	130	160
10	90	4,39	4,56	4,90
30	70	11,57	11,88	12,65
50	50	15,35	18,85	21,16
70	30	23,29	23,76	27,12
90	10	29,65	31,81	32,91
100	-	38,52	39,51	40,02

Таблица 6  
Динамический модуль сдвига отвержденных смол

остав связующего, %		Величина модуля сдвига, $10^{10}$ МПа, при температуре обработки, °С	
КФО	ФС	100	130
10	90	10,3	28,9
30	70	10,7	38,2
50	50	10,8	43,8
70	30	17,7	53,4
90	10	25,0	59,4
100	-	36,1	72,3

В ИК-спектрах образцов смол, подвергнутых термообработке, мы наблюдаем интенсивные полосы 3400, 1667 и  $1010 \text{ см}^{-1}$ .

характерные для всех КФО. При сравнении спектров обнаружено, что полоса поглощения  $3400 \text{ см}^{-1}$ , характерная для гидроксильных групп, и полоса  $1010 \text{ см}^{-1}$ , характерная для метилольных групп, уменьшаются с повышением температуры обработки, одновременно с этим появляется плечо около  $1000 \text{ см}^{-1}$ , свидетельствующее о возникновении в структуре эфирных метиленовых мостиков.

## Выводы

1. Изучены свойства композиционного связующего, состоящего из карбамидоформальдегидного олигомера и фенолоспиртов. Такое связующее сохраняет жизнеспособность в течение 3 месяцев и отверждается под влиянием температуры интенсификации КФО.

2. Следует ожидать, что при применении композиционного связующего значительно сократится токсичность плит, так как выделение формальдегида из этого связующего в 2...3 раза меньше, чем у карбамидоформальдегидного олигомера за счет образования более термогидролитически устойчивых соединений в результате взаимодействия КФО и ФС.

## Литература

1. Калашникова В.М., Порошин Ю.Н. Фенольные пенопласты, модифицированные карбамидными олигомерами // Полимерные строительные материалы, 1977. Вып. 48.

2. Гамова И.А., Каменков С.Д., Голубева И.М. Исследование процесса отверждения карбамидоформальдегидного связующего для древесных пластиков // Изв. вузов. Лесной журнал, 1984. № 4.