

УДК 674.815-41

В. В. Глухих, С. А. Орлов, В. М. Балакин
(Уральский лесотехнический институт)

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИАМИНОВ НА СВОЙСТВА КАРБАМИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ И ТОКСИЧНОСТЬ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

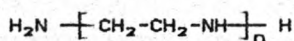
Исследовано влияние добавок полиаминов этилендиаминового типа на свойства карбамидоформальдегидного олигомера марки КФ-МТ и токсичность древесностружечных плит.

Установлено, что при введении полиаминов в карбамидоформальдегидный олигомер происходит уменьшение содержания в смеси свободного формальдегида пропорционально количеству добавки амина.

Показано, что эффект снижения токсичности и улучшение других свойств ДСТП зависит и от степени полимеризации полиаминов.

При производстве малотоксичных древесностружечных плит (ДСТП) с карбамидоформальдегидными связующими в качестве отвердителя широко применяют хлористый аммоний для уменьшения выделения формальдегида из ДСТП*, часто вместе с этим отвердителем используют добавки азотсодержащих соединений (аммиак, карбамид и др.).

С целью поиска более эффективных отвердителей карбамидоформальдегидных смол (КФС) для снижения токсичности ДСТП были исследованы полиэтиленполиамины и некоторые их низкомолекулярные производные:



где n : 1 - этилендиамин (ЭДА); 2 - диэтилентриамин (ДЭТА); 3 - триэтилететрамин (ТЭТА); 6...8 - полиэтиленполиамин марки "А" (ПЭПА-"А"); 9...11 - полиэтиленполиамин марки "Г" (ПЭПА-"Г").

* Рюффаель Э. Выделение формальдегида из древесностружечных плит. М.: Экология, 1991. 160 с.

Добавки полиаминов в виде 20% -х водных растворов вводились при перемешивании в смолу КФ-МТ за 15 мин до ее анализа или применения. С полученной смесью изготавливались из нефракционированной промышленной стружки однослойные ДСТП толщиной 16 мм и плотностью 650 кг/м^3 . Расход связующего составлял 13% абс. сухой смолы от массы абс. сухой древесины. Изготовление плит проводилось с предварительной холодной подпрессовкой, последующим горячим прессованием и ограничительными упорами при температуре плит пресса 160°C , времени выдержки 0,43 мин/мм толщины плит и удельном давлении 2 МПа.

Установлено, что при введении полиаминов в КФС происходит уменьшение содержания в смеси свободного формальдегида пропорционально количеству добавки амина. При этом, вероятно, из-за сильно щелочного характера водных растворов полиаминов ($\text{pH} = 11..12$) замедляются процессы структурирования связующего. Плиты, изготовленные с таким связующим, имеют неудовлетворительные физико-механические свойства. При снижении pH водных растворов полиаминов соляной кислотой начальная скорость структурирования их смесей с КФС возрастает (рис.1).

При постоянной же pH водных растворов хлористоводородных солей с увеличением их доли в связующем происходит падение содержания свободного формальдегида и увеличение начальной скорости структурирования (табл.1).

Выделение формальдегида из ДСТП также уменьшается пропорционально увеличению содержания хлоргидратов полиаминов в связующем. Токсичность таких плит меньше на 30..60% токсичности контрольных плит, полученных с применением хлористого аммония.

Эффект снижения токсичности и улучшения других свойств ДСТП зависит и от степени поликонденсации полиэтиленполиаминов (рис.2).

На рис.2 представлены свойства ДСТП, полученных со смолой КФ-МТ и 2,5 хлоргидратов аминов с $\text{pH}=7$, по сравнению со свойствами контрольных плит (отвердитель - 1% хлористого аммония). Дальнейшего снижения выделения формальдегида из плит

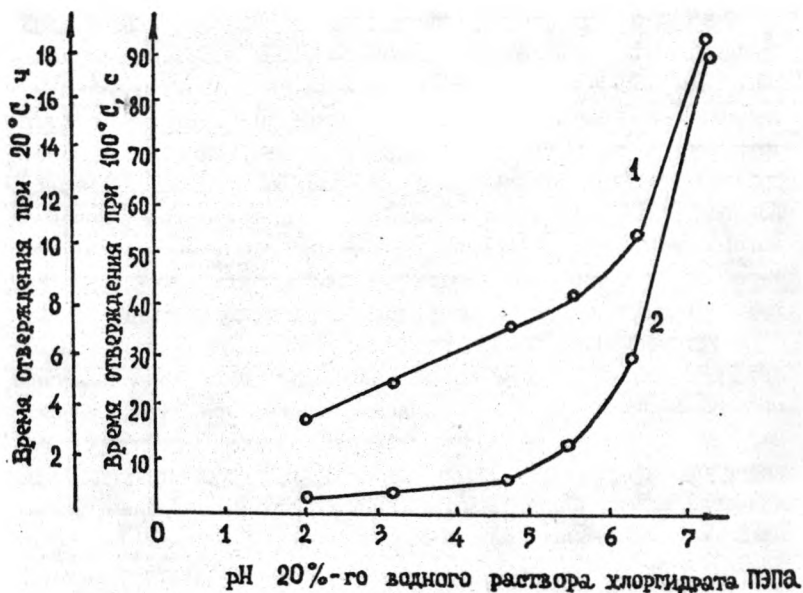


Рис. 1. Зависимость времени отверждения композиции на основе смолы КФ-МТ и 5% хлоридата ПЭПА от величины pH раствора: 1 - время отверждения при 100°C, с; 2 - время отверждения при 20°C, ч

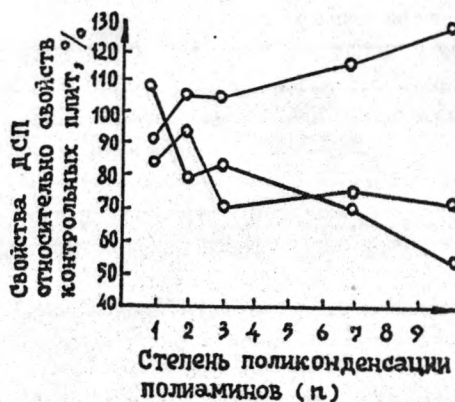


Рис. 2. Влияние полиаминов на свойства ДСП: 1 - выделение формальдегида из плит; 2 - предел прочности при статическом изгибе; 3 - разбухание

Электронный архив УГЛТУ

не происходит при степени поликонденсации полиэтиленполиаминов больше трех.

Таблица 1

Физико-механические показатели свойств композиций на основе смолы КФ-МТ и 20%-х водных растворов отвердителей с pH = 5,5

Тип отвердителя	Количество отвердителя, мас. %	Время желатинизации при 100 °С, с	Массовая доля свободного формальдегида, %
НН ₄ СІ (контроль)	1	55	0,30
ХГ ЭДА	1	43	0,30
	5	46	0,21
	10	43	0,14
ХГ ДЭТА	1	63	0,29
	5	54	0,18
	10	46	0,07
ХГ ТЭТА	1	42	0,39
	5	41	0,18
	10	38	0,06
ХГ ПЭПА	1	44	0,26
	5	43	0,21
	10	39	0,18

Учитывая недостаточную для производства ДСТП жизнеспособность связующих при использовании хлоргидратов полиэтиленполиаминов и их высокую стоимость с целью поиска более экономичных и технологичных аминосодержащих катализаторов отверждения КФС, исследовали смеси ПЭПА-"А" с хлористым аммонием (комбинированные отвердители).

Анализ свойств композиций хлористого аммония с ПЭПА-"А" и свойств полученных ДСТП (табл. 2) показал следующее.

В отличие от хлоргидратов полиаминов 20%-е водные растворы исследованных композиций, имея щелочную среду, приводят к высоким начальным скоростям структурирования КФС.

Таблица 2

Влияние свойств комбинированного отвердителя
на выделение формальдегида из ДСТП

Номер состава	Соотношение NH_4Cl : ПЭПА-"А", мас. %	pH 20%-го раствора	Выделение формальдегида из плит по методу WKI, мг/100 г
1	100 : 0	5,8	42,1
2	99 : 1	8,3	48,6
3	97,5 : 2,5	8,4	33,8
4	95 : 5	8,5	26,7
5	90 : 10	8,7	32,2
6	70 : 30	9,5	35,6
7	0 : 100	12,3	62,0

Требуемые скорости желатинизации связующих при 20 и 100⁰C обеспечиваются для растворов композиций с широкой областью pH (от 5 до 9,5). Наибольшее снижение выделения формальдегида из ДСТП наблюдается при использовании смеси хлористого аммония и ПЭПА-"А" с массовым соотношением 95:5.

В целом, оценивая полученные результаты исследований, можно предположить, что обнаруженные эффекты влияния полиэтиленполиаминов на снижение выделения формальдегида из ДСТП связаны с их каталитическим ускорением реакции конденсации первичных и вторичных амидных групп с метилольными, которая не сопровождается выделением формальдегида и образованием метилолэфирных группировок в отличие от других реакций отверждения КФС.