

Н. И. Коршунова, В. В. Глухих, С. А. Орлов, В. М. Балакин // Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн. -1992, - N 3. -С. 97-101.

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

6. Пшеницина В. П., Молоткова Н. Н., Шабдаш А. Н. О колебании концентрации метилольных групп при отверждении мочевино-формальдегидных олигомеров // Высокомолекул. соед. Б. -1986. -Т. 28, - N 6. -С. 403-405.

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

УДК 674.815-41

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

АНАЛИЗ СТАБИЛЬНОСТИ КАЧЕСТВА ПРОМЫШЛЕННЫХ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

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

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

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

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

отвердитель ОХА из расчета 2,5% сухого вещества к сухому остатку смолы вводили только в связующее внутреннего слоя;

расход связующего во внутренний слой составлял 19,8 кг/мин в наружный слой – 17,6 кг/мин;

температура плит пресса 160°C, время выдержки в горячем прессе 0,39 мин/мм толщины готовой плиты, удельное давление прессования – 0,55...0,75 кг/см².

Были исследованы свойства всех партий карбаминоформальдегидных смол, произведенных в цехе смол в течение 10 суток, и обнаружено, что наблюдается довольно большой разброс значений показателей свойств разных партий для каждой марки смолы (табл. 1). Это может свидетельствовать о недостаточном соблюдении технологических режимов производства смол. Возможно также влияние качества сырья и условий его хранения на предприятии.

Таблица 1
Свойства карбаминоформальдегидных смол

Смола	Коэффициент рефракции	Время желатинизации, с	Вязкость по ВЗ-4, с	Смешиваемость с водой
КФ-0	1,460...1,463	40...62	41...55	1:4...1:6
КФ-0,15	1,437...1,444	38...57	24...39	1:2

Подготовка КФС в производстве ДСтП включает разбавление ее водой до определенной концентрации. Использование рабочего раствора связующего, составленного из двух марок олигомеров – вакуумированного (КФ-0) и невакуумированного (КФ-0,15), позволяет исключить разбавление смолы водой, сократить объем загрязненных надсмольных вод со стадии вакуум-сушки, уменьшить расход пара и электроэнергии.

Свойства связующего представлены в табл. 2. Сухой остаток изменяется в пределах 4% и составляет (54±2)%, вязкость связующего находится на уровне вязкости смолы КФ-0,15, по времени желатинизации и смешиваемости с водой связующее соответствует принятым в производстве ДСтП нормам. Содержание свободного формальдегида колеблется в довольно широких пределах от 0,04 до 0,2% и не находится в соответствии с массовой долей метилольных групп в КФС. Липкость связующего достаточно низкая, что вполне согласуется с его низкой вязкостью.

На основе КФС получены ДСтП и определены их физико-механические показатели по ГОСТ 10634-88 и токсичность перфораторным методом по ГОСТ 27678-88.

Полученные данные обработаны методами математической статистики на ЕС-1841. Найдено, что коэффициенты вариации плотности разных партий ДСтП изменяются в пределах 4,7...8,8%; проч-

ности при статическом изгибе – 8,0...22,3%; прочности при растяжении перпендикулярно пласти – 10,1...21,2%; разбухания – 8,8...25,4%. Из этих данных следует, что физико-механические показатели ДСтП разных партий существенно различаются, что может быть связано с несовершенством технологического процесса, отсутствием механизма одновременного смыкания плит пресса, качеством древесного сырья и связующего.

Предпринята попытка найти взаимозависимость между свойствами КФС и свойствами ДСтП на их основе (табл. 2). Для этого определены коэффициенты в уравнениях линейной регрессии и коэффициенты корреляции. Сравнение величин фактически полученных при расчетах коэффициентов корреляции между показателями свойств связующего и свойств ДСтП на их основе с критическими значениями коэффициентов корреляции определенного количества исследуемых пар значений показывает, что в большинстве случаев такая корреляция отсутствует. Линейная зависимость свойств ДСтП от свойств связующего наблюдается между массовой долей метилольных групп и разрушающим напряжением при изгибе и растяжении ДСтП (этот факт лишний раз подтверждает определяющую роль метилольных групп в формировании пространственной структуры полимера), а также между вязкостью связующего и разбуханием ДСтП, временем отверждения связующего и разбуханием плит, липкостью и вязкостью связующего.

Низкие фактические значения коэффициентов корреляции и отсутствие линейной зависимости между другими исследуемыми свойствами, по нашему мнению, связаны с большим разбросом свойств ДСтП, являющимся следствием не только качества связующего, но и других не учтенных нами технологических факторов, технического уровня производства, а также небольшого объема выборки.

Были исследованы изменения физико-химических свойств и функционального состава карбамидоформальдегидных смол во времени (табл. 3). При хранении смол обеих марок (вакуумированной и невакуумированной) в условиях лаборатории при температуре $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$ в той или иной мере изменяются все показатели свойств. Возрастает вязкость тем значительнее, чем продолжительнее срок хранения. Уменьшается массовая доля свободного формальдегида, снижается смешиваемость с водой, несколько уменьшается величина pH. Наблюдается также снижение массовой доли метилольных групп. Изменение липкости носит колебательный характер.

Структурные изменения, происходящие при старении смол, обнаруживаются также по данным ИК-спектроскопии. Установлено постепенное уменьшение содержания метилольных групп, монометилкарбамида и третичного азота.

Характер изменения физико-химических показателей и структурные изменения карбамидоформальдегидных смол свидетельствуют о неоднородности происходящих при старении процес-

Таблица 2
Свойства карбамидоформальдегидного связующего и древесностружечных плит на его основе

Обра- зец	Свойства связующего						Свойства ДСтП					
	Кр	ВЗ-4, с	Т _ж , с	См ² Н ₂ О	Массовая доля		Дип- кость, с	ρ, кг/м ³	б _и , МПа	б _р , МПа	ΔS, %	Перфораторное значение, кг/100 г
					СФ	МГ						
1	1,442	31	66	1:2	0,04	13,5	-	688	14,7	0,5	11,7	-
2	1,443	32	64	1:2	0,10	15,0	-	724	12,0	0,4	11,6	-
3	1,447	33	63	1:2	0,05	14,9	-	738	14,7	0,6	9,3	-
4	1,446	33	67	1:2	0,14	10,2	4,2	751	17,5	0,7	13,1	22,4
5	1,448	33	56	1:2	0,15	9,8	5,2	726	16,7	0,6	8,5	20,2
6	1,442	39	60	1:2	0,20	8,7	4,1	760	21,2	0,9	8,9	16,7
7	1,441	29	65	1:2	0,06	8,5	2,9	733	16,9	0,7	10,2	19,4
8	1,446	31	61	1:2	0,09	8,8	3,2	760	18,5	0,7	11,4	11,5
9	1,445	25	55	1:4	-	11,9	2,9	762	19,1	0,7	9,8	19,0
10	1,445	28	56	1:4	-	12,2	1,4	753	18,5	0,6	10,9	10,6
11	1,445	28	51	1:2	-	12,7	2,3	787	20,3	0,8	8,2	-

Примечание.

Кр - коэффициент рефракции; ВЗ-4 - условная вязкость по ВЗ-4; Т_ж - время желатинизации при 100°С; См²Н₂О - смешиваемость с водой; СФ и МГ - содержание свободного формальдегида и метильных групп; ρ - плотность; б_и и б_р - предел прочности при изгибе и растяжении; ΔS - разбухание по толщине.

Таблица 3
Изменение свойств карбамидформальдегидных смол в процессе хранения

Наименование показателя	Время выдержки, сут						
	КФ-0			КФ-0,15			
	2-10	27	70-75	2-10	33	70-75	
Массовая доля сухого остатка, %	64	63	64	56	55	57	
Массовая доля свободного формальдегида, %	0,35	0,22	0,21	0,24	0,15	0,15	
Вязкость условная по ВЗ-4, с	43	52	63	34	37	36	
Концентрация водородных ионов, pH	8,5	-	8,0	8,5	-	7,8	
Время желатинизации при 100°C, с	36	60	58	44	72	64	
Смешиваемость смолы с водой	1:3	1:1	1:1	1:2	1:1	1:1	
Массовая доля метильных групп (к сухому остатку смолы), %	21	21,4	19,2	27,8	15,4	14,0	
Длительность, с	7,4	10,4	7,0	8,5	9,6	6,9	
По данным ИК-спектроскопии							
массовая доля (к сухому остатку), %:							
метильных групп	24,5	22,1	23,9	24,0	21,6	24,5	
третичного азота	17,5	16,7	15,3	26,9	17,2	16,7	
монометилоккарбамида	24,1	23,4	20,5	32,0	32,5	27,9	

сов, об одновременно и последовательно происходящих реакциях поликонденсации и деструкции. Как нами было обнаружено ранее [1,2], эти процессы сопровождаются увеличением молекулярной массы и размеров надмолекулярных ассоциатов и полидисперсности системы.

Литература

1. Изменение свойств и функционального состава карбамидоформальдегидных олигомеров при хранении / Н.Г.Козлова, В.Н.Дубчак, Н.И.Коршунова и др. // Тезисы докл. IV Всероссийской студ. науч. конф. "Проблемы теоретич. и эксперим. химии". - Екатеринбург, 1994. - С. 149-150.
2. Структура и свойства карбамидоформальдегидных смол в процессе их старения / С.А.Вшивков, В.М.Балакин, Н.И.Коршунова и др. // Высокомолек. соед. -1995. - Н 2. - С. 26-31.

УДК 674-815-41

В.Г.Бурындин, Е.Ю.Поспелова
(Уральская государственная лесотехническая академия)

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОНЦЕНТРАТА И КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ НА ЕГО ОСНОВЕ

*Изучено влияние мольного соотношения карба-
мид-формальдегид, рН среды и степени вакууми-
рования на свойства концентрата, полученного
на основе технического формалина. Синтезированы
карбамидные смолы на основе концентратов,
изучены их свойства, а также свойства древес-
ностружечных плит и песчаных брусков.*

Карбамидоформальдегидный концентрат (ФКК) является перспективным полупродуктом для получения карбамидоформальдегидных смол (КФС), позволяющий улучшить экологию производства и повысить производительность [1]. КФС, изготовленные на основе 37%-ного формалина, приводят к образованию сточных вод, содержащих до 5% формальдегида и 15% метанола. При переработке концентрата уменьшаются выбросы в атмосферу формальдегида при загрузке в цистерны, транспортировании и его выгрузке. Содержание свободного формальдегида в концентрате составляет не более 3...4% [2]. Применение концентрированного формалина при получении концентрата позволяет исключить образование надсмольных вод.

Целью данной работы является получение ФКК с использованием технического формалина и изучение возможности синтеза малотоксичных КФС на его основе.