

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. Синтезирова-  
ны 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 над-смольных вод.

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

Первым этапом исследования было нахождение условий получения ФКК. С этой целью были получены ФКК-50 (мольное соотношение формальдегид: карбамид=5:1) при различных условиях:

- конденсация карбамида с формальдегидом проведена без изменения pH (7,0...7,5);

- конденсация карбамида с формальдегидом проведена с переменной pH: первая стадия при pH = 7,0...8,0 и вторая - pH = 4,8...5,0

Полученные концентраты в дальнейшем вакуумировались соответственно до коэффициента рефракции 1,426...1,430 и 1,452...1,460. Свойства полученных концентратов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства концентрата ФКК-50  
в зависимости от условий его получения

Показатель	Без вакуум-сушки		Вакуум-сушка до к.р. 1,426-1,430		Вакуум-сушка до к.р. 1,452-1,460	
	без изменения pH	с переменной pH	без изменения pH	с переменной pH	без изменения pH	с переменной pH
Массовая доля сухого остатка, %	-	-	-	-	65,0	66,5
Коэффициент рефракции	1,339	1,395	1,409	1,413	1,450	1,455
Массовая доля свободного формальдегида, %	16,9	14,9	1,4	1,6	1,8	1,9
Массовая доля метилольных групп, %	9,1	6,9	26,2	19,4	37,3	31,9
Смешиваемость с водой	>1:25	>1:25	>1:20	>1:20	>1:20	>1:20

При анализе полученных результатов видно, что вакуум-сушка до коэффициента рефракции 1,452...1,460 не приводит к существенному улучшению свойств, поэтому для дальнейших исследований были использованы концентраты, полученные с переменной pH и вакуумированные до коэффициента рефракции 1,426...1,460. Концентраты, полученные с переменной pH, имеют больший срок хранения (более 6 месяцев) по сравнению с концентратами без изменения pH. Кроме того, вакуумирование до коэффициента рефракции 1,426...1,430 снижает энергозатраты, уменьшает нормы расхода по формальдегиду и количество надсмольных вод.

По выбранному методу получены концентраты с мольным соотношением  $\Phi : K = 3:1$ ;  $4:1$  и  $5:1$  соответственно ФКК-30, ФКК-40 и ФКК-50. При конденсации концентратов с карбамидом получены КФС, характеристика которых приведена в табл. 2. Конденсация проводилась при  $pH=7,0 \dots 7,5$  в течение  $50 \dots 60$  мин.

Таблица 2

Физико-химические свойства карбамидных смол на основе концентратов с различным мольным соотношением

Показатель	КФС на основе ФКК-50 с К:Ф, моль		КФС на основе ФКК-40 с К:Ф, моль		КФС на основе ФКК-30 с К:Ф, моль	
	1:1,3	1:1,15	1:1,3	1:1,15	1:1,3	1:1,15
Массовая доля сухого остатка, %	54,7	67,2	59,8	65,5	58,5	65,9
Массовая доля свободного формальдегида, %	0,45	0,73	1,36	0,61	0,47	0,17
Массовая доля метилольных групп, %	6,8	11,7	18,4	11,4	5,3	9,3
Смешиваемость с водой	>1:20	1:2	>1:20	1:2	1:12	1:3

Можно отметить, что КФС, полученные из любого концентрата до мольного соотношения  $K : \Phi = 1:1,15$ , имеют намного меньшую смешиваемость с водой, чем КФС с мольным соотношением  $1:1,3$  (см. табл. 2), что указывает на более глубокую конденсацию.

Для оценки клеящих свойств полученных КФС были изготовлены однослойные ДСтП толщиной 16 мм при традиционных технологических режимах [3] из нефракционированной древесной стружки. Результаты физико-механических испытаний ДСтП показывают, что их можно отнести к плитам с классом эмиссии E1, но они имеют низкие физико-механические свойства (табл. 3).

КФС с мольным соотношением  $K : \Phi = 1:1,3$ , имеющие высокое содержание свободного формальдегида и хорошую смешиваемость с водой, были испытаны в качестве связующих для минераловатных плит. Для их оценки были изготовлены песчаные бруски. Расход смолы составлял 3%; условия получения - температура  $180^\circ C$ , время 30 мин. Установлено, что прочность песчаных брусков зависит от марки ФКК, используемого для получения КФС,

Таблица 3

**Физико-механические свойства древесностружечных плит  
на основе КФС с мольным соотношением К:Ф=1:1,15**

Свойства ДСТП	КФС на основе ФКК-50	КФС на основе ФКК-40	КФС на основе ФКК-30
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	17,9	15,0	15,3
Разбухание по толщине за 24 ч, %	53,2	42,4	27,8
Водопоглощение за 24 ч, %	121,1	104,5	66,6
Выделение формальдегида, мг/100 г	12,3	7,5	7,1

Таблица 4

**Физико-механические свойства песчаных брусков  
на основе КФС с мольным соотношением К:Ф=1:1,3**

Свойства брусков	ККС-11	ФКК-50	КФС на основе ФКК-50	КФС на основе ФКК-40	КФС на основе ФКК-30
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	4,3	1,7	5,5	2,4	1,0
Предел прочности при статическом изгибе, МПа (образцы выдержаны 3 сут при влажности 95%)	2,8	-	3,4	2,3	0,5

т.е. при уменьшении мольного соотношения К : Ф в концентрате уменьшается прочность при статическом изгибе (табл. 4).

## Литература

1. Цфасман А.Б. Аналитический контроль в производстве карбамидных смол.-М.: Химия, 1975.
2. Анохин А.Е. Заменитель формалина при экологически чистом производстве карбамидных смол.// Деревообаб. пром-сть.-1990.- N 12.-С. 11.
3. Исследование влияния фенолов на свойства мочевиноформальдегидных олигомеров и древесностружечных плит / В.М. Балакин, В.В. Глухих, Ю.Ю. Горбунова и др.// Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. науч. тр.-Свердловск: УПИ, 1985.-С. 98-106.

УДК 541.64:674.815

*Т.С. Выдрина, В.М. Балакин, Н.И. Коршунова  
В.В. Глухих  
(Уральская государственная лесотехническая  
академия)*

### **К ВОПРОСУ О МЕТОДЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЬНОГО СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ МОНОМЕРАМИ В КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРАХ**

*Осуществлена проверка точности определения мольного соотношения формальдегида и карбамида в карбамидных олигомерах по методу, основанному на взаимосвязи этого соотношения и количества формальдегида, выделяющегося при отверждении смол. Показано, что метод характеризуется значительной абсолютной погрешностью определения - до 0,2 моль: моль формальдегида к карбамиду (Ф:К). Описан альтернативный способ оценки соотношения Ф:К по данным элементного анализа азота и гидролиза смол фосфорной кислотой. Предложены уравнения для расчета соотношения Ф:К в карбамидных смолах.*

Для определения мольного соотношения между карбамидом (К) и формальдегидом (Ф) в товарных карбамидоформальдегидных олигомерах (КФО) в настоящее время рекомендуются две методики, изложенные в работах Анохина А.Е. [1]. Первая методика основана на абсорбции водой формальдегида, выделяющегося при отверждении определенной навески КФО, последующем анализе его содержания в абсорбтиве сульфитным методом и определения соответствующего мольного соотношения К:Ф по калибровочному графи-