

УДК 674.815-41+ 678.652

С.В. Томилова, В.Г. Бурындин., А.В. Баженова
(Уральская государственная лесотехническая академия)

ВЛИЯНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СТРУКТУР НА СВОЙСТВА СМОЛ И ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ НА ИХ ОСНОВЕ

Синтезированы КФС с добавлением уроновых и триазиновых циклов в виде технических смесей и изготовлены ДСтП на их основе. Установлено, что наличие циклических группировок в составе смолы позволяет получать плиты класса эмиссии E1.

Рядом исследователей доказано существенное влияние функционального состава смолы на свойства древесностружечных плит (ДСтП) [1, 2]. Поэтому большой интерес представляет исследование влияния уроновых и триазиновых циклов в составе смолы на выделение формальдегида из готовых плит. Эти циклические группировки более устойчивы к процессам деструкции, чем линейные и разветвленные фрагменты карбамидоформальдегидных олигомеров и, таким образом, снижают вероятность выделения формальдегида при эксплуатации ДСтП. Благодаря введению в состав КФС более нуклеофильных, чем карбамид аминов, которые, как известно, способствуют образованию триазиновых циклов, происходит связывание свободного формальдегида веществами, способными образовывать с ним более прочные химические связи, чем в N-метилольных производных карбамида [3].

С целью установления влияния циклических структур на свойства смол и ДСтП на их основе на кафедре ТППМ были получены модельные соединения, представляющие собой технические смеси растворов диметилолурона (ДМУ) и диметилолтриазинона (ДМТр) [4, 5]. С использованием данных смесей диметилолурона, содержащего 48% уроновых циклов, и диметилолтриазинона, содержащего 19% триазиновых циклов, были синтезированы карбамидоформальдегидные смолы (КФС) (согласно технологическому регламенту № 13 производства КФС марки ПКП-11).

Образцы № 1, 2, 3 (условное обозначение смол) синтезированы с разным количеством смеси ДМУ (соответственно 0,07; 0,25;

0,63 моль/моль карбамида); образец № 4 - смола с добавлением технической смеси ДМТр (0,03 моль/моль карбамида). Для сравнения использовалась смола ПКП-11. Свойства полученных смол представлены в табл. 1.

Таблица 1

Параметр	Свойства КФС			
	Образцы смол			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Массовая доля сухого остатка, %	62	69	65	66
Массовая доля свободного формальдегида, %	-	0,07	0,53	0,46
Вязкость условная по ВЗ-4, с	37	146	29	-
Массовая доля метилольных групп, %	11,8	12,9	21,5	9,6
Время желатинизации при 100°C, с	66	83	66	90
Предельная смешиваемость смолы с водой по объему	1 : 4	1 : 4	1 : ∞	1 : ∞

Для подтверждения строения синтезированных соединений использовался метод ИК-спектроскопии, который подтвердил наличие циклических структур.

По данным ИК-спектров (табл. 2) были рассчитаны содержания метилольных групп (МГ), третичного азота (ТА) и суммарное количество циклов (СЦ) [6].

Таблица 2

Содержание функциональных группировок в КФС по данным ИК-спектроскопии

Условное обозначение образца смолы	Содержание функциональных группировок в смолах, %		
	МГ	ТА	СЦ
ПКП-11	10,4	29,2	11,7
№ 2	12,7	33,4	13,8
№ 3	21,9	39,3	19,5
№ 4	18,0	-	25,6*
Техническая смесь ДМУ	30,6	57,6	47,5
Техническая смесь ДМТр	36,4	27,9	19*

* Для технической смеси ДМТр и КФС на ее основе (образец смолы № 4) в графе "СЦ" указано содержание триазиновых циклов, вычисленное на основе полосы поглощения 760 см⁻¹. Для других образцов смол определено суммарное количество циклов по полосе 810 см⁻¹.

Были изготовлены однослойные плиты с плотностью 600...700 кг/м³. При этом использовалась стружка промышленного изготовления с абсолютной влажностью 4...6 %. Расход КФС составлял 13 % абс. сухой смолы от абс. сухой стружки. В качестве отвердителя КФО использовали 1% хлористого аммония от массы абс. сухой смолы. Температура плит горячего пресса была 165...170⁰С. Выдержка древесностружечного пакета при горячем прессовании составляла 6,5 мин, максимальное давление 2,5 МПа.

С каждой смолой изготавливалось по 2 образца ДСтП, свойства которых определялись по ГОСТ 10632-89. Средние арифметические значения свойств ДСтП были приведены к единой плотности 700 кг/ м³ (табл.3).

Необходимо отметить, что древесностружечные плиты, изготовленные на образцах смол № 1..3 и № 4, были получены с использованием разного древесного сырья. Часть стружки имела включение коры с содержанием выше допустимого. Поэтому в дальнейшем результаты влияния циклических структур на свойства ДСтП выражались в процентном отношении от соответствующего контрольного образца.

Как показывают полученные данные (табл.1, 2), образцы смол отличаются друг от друга в зависимости от типа и количества модификатора - технических смесей ДМУ и ДМТр.

С ростом в конденсационном растворе мольной доли ДМУ увеличивается предельная смешиваемость КФС с водой, что, по-видимому, связано с содержанием метилольных групп в смоле.

Установлено, что циклические структуры, введенные в конденсационный раствор, сохраняются в готовой смоле (см. табл.2). С помощью метода ИК-спектроскопии показано, что в смоле, модифицированной ДМТр, количество циклов выше, чем в модельной технической смеси. Очевидно это связано с тем, что некоторая часть моноэтаноламина, использованного для получения смеси ДМТр, осталась непрореагировавшей, и в процессе синтеза она участвует в образовании триазиновых циклов.

Результаты физико-механических свойств ДСтП, приведенные в табл.3, показывают, что КФС, модифицированные ДМУ в количестве не более 0,25 моль на моль карбамида, приводят к получению плит с выделением формальдегида менее 10 мг/100 г плиты (класс

эмиссии E1), что соответствует снижению данного параметра от значения величины контрольного образца почти в 2 раза.

Таблица 3

Свойства ДСтП

Параметр	Условное обозначение образца смолы			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Выделение формальдегида, мг/100 г плиты	8	9	-	6
Предел прочности при изгибе, МПа	14	14	19	14
Разбухание по толщине за 24 ч, %	11	18	16	24
Водопоглощение за 24 ч, %	78	84	57	70

Дальнейший анализ физико-механических свойств ДСтП, полученных на основе тех же КФС, позволяет отнести их к плитам марки П-Б. Почти на одном уровне, что и в контрольном образце, находятся для них значения величины водопоглощения. Добавка смеси ДМУ в состав смолы в количестве не более 0,25 моль/моль карбамида приводит к уменьшению предела прочности изготовленных ДСтП; но, в свою очередь, снижает линейное разбухание почти на 60% по сравнению с величиной контрольного образца.

Модификация смолы ДМТр в количестве 0,03 моль/моль карбамида также показывает интересные результаты. Были получены древесные плиты класса эмиссии E1 (снижение выделения формальдегида в 4 раза по сравнению с контрольным образцом).

Добавка ДМТр увеличивает разбухание по толщине (почти на 15% по сравнению с контрольным образцом) и водопоглощение; также наблюдается снижение предела прочности.

Полученные результаты еще раз подтверждают высказывания о том, что циклические группировки достаточно устойчивы к процессам деструкции и снижают выделение формальдегида из готовых ДСтП. Однако добавка триазиновых циклов существенно ухудшает все физико-механические показатели плит, а добавка

уроновых циклов - предел прочности, но при этом уменьшается разбухание плит по толщине и в поглощении.

Начатые исследования представляют большой интерес в вопросе снижения токсичности ДСтП и будут продолжаться дальше с целью установления оптимального количества уроновых и триазиновых циклов в составе смолы.

Литература

1. Kim M.G., Ammos L.W. Quantitative carbon-13 NMR study of urea-formaldehyde resin relation to the formaldehyde emission levels. *Ing. Eng. Chem. Res.*, 1990. V.29, № 2. P. 208-212.

2. Глухих В.В., Коршунова Н.И., Завьялова Е.Я. Изучение влияния функционального состава карбамидоформальдегидной смолы КФ-МТ-15 на свойства ДСтП// *Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. Екатеринбург, 1994. С. 4-11.*

3. Азаров В.И. Модификация карбамидоформальдегидных смол и применение их в древесных материалах: Дис. ... докт. техн. наук. М., 1983. 360 с.

4. Пат. 1133386 ФРГ, МКИ С07 D. Способ получения смесей, состоящих из 1,3-диметил-5-алкилгексагидро-1,3,5-триазиновых-2 соединений и метилолмочевин/ К.Г.Вохтек; Опубл. 21.03.63. РЖХ 10Н 120П, 1964.

5. Заявка 6918 Япония. Способ получения производных диметилурона. Заявлено 11.05.67. РЖХ, 9Н 205П, 1971.

6. Молоткова Н.Н. Функциональный состав олигомеров и его влияние на химическую структуру отвержденных мочевиноформальдегидных смол: Автореф. дис. ...канд. хим. наук/ НИИПМ НПО "Пластмассы". М., 1988.