

**В.М. Балакин, Ю.В. Заварницина, Ю.И. Литвинец,
Е.О. Арефьев, Н.А. Портнова, С.А.Шевчук**
(Уральская государственная лесотехническая
академия)

КАРБАМИДОГЛИОКСАЛЬФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ ДЛЯ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

Показана возможность частичной замены формальдегида на глиоксаль при синтезе карбамидоформальдегидных олигомеров с разным молярным соотношением формальдегида и глиоксаля к карбамиду. При этом получают смолы с пониженной токсичностью. Древесностружечные плиты на основе полученных смол относятся к классу токсичности Е2.

Традиционным связующим для древесностружечных плит (ДСтП), выпускаемых в России, являются карбамидоформальдегидные олигомеры различных марок. Однако высокая токсичность карбамидоформальдегидных смол (КФС) ограничивает применение многих материалов на их основе, снижает их конкурентоспособность на мировом и отечественном рынках. Проблема снижения токсичности становится особенно актуальной в последние годы в связи с сертификацией безопасности и качества продукции, усилением конкуренции среди производителей смол и материалов на их основе, а именно ДСтП.

Так как главной причиной токсичности является выделение свободного формальдегида, представляет интерес использование КФС с уменьшенным содержанием формальдегида. Однако такие смолы имеют ограниченный срок хранения, низкую реакционную способность, вследствие чего необходимо увеличивать количество отвердителя и продолжительность прессования [1, 2].

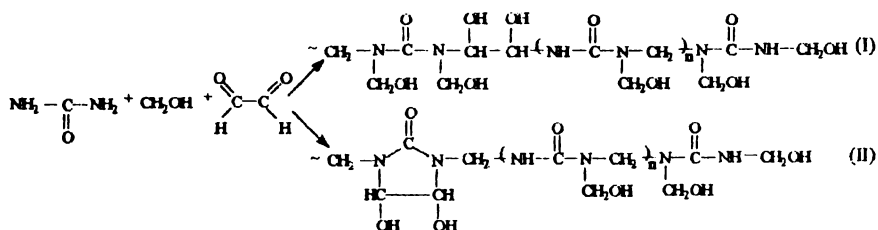
Эффективным способом снижения выделения свободного формальдегида является использование в синтезе карбамидных олигомеров наряду с формальдегидом других менее токсичных альдегидов. Значительный интерес как модификатор КФС представляет

глиоксаль - один из наиболее близких по свойствам заменителей формальдегида.

Из литературы известно [3, 4], что продукты конденсации карбамида, формальдегида и глиоксаля обладают малым выделением формальдегида и хорошей стойкостью при хранении, в основном они используются в текстильной, кожевенной, фотографической и др. областях. Сведения об использовании глиоксаля при получении КФС для производства ДСтП в литературе отсутствуют.

Поэтому целью данной работы было проведение исследований по получению низкомолекулярных карбамидоглиоксальформальдегидных олигомеров пониженной токсичности и с улучшенными эксплуатационными свойствами для ДСтП.

Синтез проводился по трехстадийной методике, которая соответствует условиям производства смолы марки КФО, глиоксаль вводили на первой стадии синтеза. Структуру модифицированных смол можно представить в следующем виде:



Синтез смол осуществлялся при разном молярном соотношении формальдегида к карбамиду (1:1; 1:1,1; 1:1,2) и с молярным соотношением глиоксаля от 0,02 до 0,06 молей на 1 моль карбамида. В аналогичных условиях получены контрольные (без глиоксаля) смолы при тех же соотношениях карбамида и формальдегида.

Стандартные физико-химические показатели синтезированных смол анализировали по ГОСТ 14231-88. Кроме того, определяли содержание метилольных групп. Результаты анализов смол представлены в табл.1.

Частичная замена формальдегида на глиоксаль влияет на свойства смол с молярным соотношением к:ф=1:1 в сравнении с контрольной смолой. У всех смол, как и у контрольной, низкая массовая доля метилольных групп (9±1%) и поэтому велико время желатини-

зации, кроме того, наблюдается уменьшение условной вязкости. Массовая доля свободного формальдегида составляет $0,03 \pm 0,01\%$.

Таблица 1

Физико-химические свойства карбамидоглиоксальформальдегидных смол

Мольное соотно- шение К : Г	Показатель				
	Массовая доля, %			Вязкость условная по ВЗ-4, с	Время желатинизации при 100°С, с
	сухого остатка	свободного формальдегида	метилоль- ных групп		
К : Ф = 1 : 1					
0	56,9	0,04	8,9	91	114
1:0,02	66,9	0,05	9,2	48	180
1:0,04	67,0	0,02	9,0	28	84
1:0,06	74,0	0,03	10,1	72	110
К : Ф = 1 : 1,1					
0	68,0	0,05	9,5	59	82
1:0,02	58,2	0,05	12,3	29	78
1:0,04	66,0	0,08	11,1	22	58
1:0,06	71,5	0,09	12,5	25	52
К : Ф = 1 : 1,2					
0	66,0	0,21	15,3	30	54
1:0,02	69,7	0,07	14,9	39	58
1:0,04	74,0	0,06	15,1	48	53
1:0,06	64,5	0,04	14,4	29	81

В смолах с мольным соотношением $k:f=1:1,1$ применение наряду с формальдегидом глиоксала вероятнее всего приводит к образованию олигомеров с этиленгликольными группировками (I), поэтому избыток формальдегида большей частью расходуется на образование метилольных групп, по сравнению с контролем (9,5%) их содержание увеличивается до 12,5% и увеличивается массовая доля свободного формальдегида соответственно от 0,05 до 0,09%. Наблюдается существенное снижение времени желатинизации и вязкости смол почти в 2 раза. У смол, где соотношение $k:f$ составляет 1:1,2, наблюдается увеличение массовой доли метилольных групп до 15%. Однако у модифицированных смол массовая доля свободного формальдегида, как и в предыдущих опытах, составляет $0,06 \pm 0,03\%$, а в контрольном образце растет и достигает 0,21%.

В связи с тем, что стандартные физико-химические показатели КФС не имеют взаимосвязи с физико-механическими свойствами ДСтП, в лабораторных условиях были изготовлены однослойные

ДСтП, где в качестве связующего использовались модифицированные смолы. Физико-механические показатели определяли по ГОСТ 10634-88, выделение формальдегида из плит - по методу WKI. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Физико-механические показатели ДСтП на основе смол, модифицированных глиоксалем (при плотности 700 кг/м³)

Мольное соотношение К : Г	Показатель			
	Предел прочности при изгибе, МПа	Водопоглощение за 24 ч, %	Разбухание по толщине за 24ч, %	Выделение формальдегида по WKI, мг/100г абс. сух. плиты
К : Ф = 1 : 1				
0	10	52	25	4
1:0,02	9	99	52	6
1:0,04	17	89	45	6
1:0,06	16	116	52	8
К : Ф = 1 : 1,1				
0	13	56	59	5
1:0,02	13	66	42	17
1:0,04	14	62	68	15
1:0,06	12	68	32	19
К : Ф = 1 : 1,2				
0	14	60	40	25
1:0,02	17	50	15	19
1:0,04	17	43	12	17
1:0,06	16	56	14	17

Плиты были исследованы на выделение формальдегида на вторые сутки после изготовления. Выделение формальдегида минимально (6 ± 2 мг/100 г абс. сух. плиты) у плит, где в качестве связующих использовались смолы с соотношением к:ф=1:1, однако разбухание по толщине в среднем выше в 3,5 раза, чем у образцов, выполненных на основе смол с мольным соотношением к:ф=1:1,2, а такой показатель, как водопоглощение, достигает 116% из-за повышенной гидрофильности этиленгликольных группировок смолы с мольным соотношением к:ф:г=1:1:0,06, у остальных образцов ДСтП он составляет в среднем 57%. Выделение формальдегида из плит на основе модифицированных связующих с мольным соотношением к:ф=1:1,1 увеличивается до 17 ± 2 мг/100 г абс. сух. плиты в сравне-

нии с контрольной плитой (без модификатора). Вследствие того, что в структуре КФС большое количество метилольных групп по сравнению с первичными и вторичными амидными, более вероятно взаимодействие между метилольными группами смолы и модификатора, что приводит к образованию метиленэфирных связей $-NH-CH_2-O-CH_2-NH-$ в отвержденной смоле. Эти группы малоустойчивы, легко гидролизуются, в результате этого выделение формальдегида из плит увеличивается. В плитах со связующим к:ф=1:1,2 увеличивается предел прочности при изгибе до 17 МПа, в 3 раза уменьшается разбухание по толщине в сравнении с контрольной плитой и предыдущими опытами. Положительный результат наблюдается по снижению выделения формальдегида с 25 мг/100 г абс. сух. плиты (контрольный образец) до 17 мг/100 г абс. сух. плиты (плиты на основе модифицированных связующих с мольным соотношением к:г=1:0,04; 0,06 соответствуют классу токсичности Е2).

Литература

1. Доронин Ю.Г., Кондратьев В.П. Синтетические смолы для производства фанеры и плит// Плиты и фанера. М.: ВНИПИЭИлес-пром, 1985.
2. Трифонов А. И., Виноградова Г.И., Мельников В. Н. Аппретирующие растворы для целлюлозных тканей на основе продуктов взаимодействия глиоксаля с мочевиной // Тезисы докладов 1-й Всесоюзн. конф. «Жидкофазные материалы». Иваново, 1990. С. 244.
3. Пат. 34724 СФРЮ, МКИ D06 M 1/00, D06 MB 100. Postupak la do fivanje apreturay stedstva ra naknarnu obradu tekstilija/ Steler Jvaka. - Опубл. 12.10.79.
4. Mattioda G., Metivier B., Guette J. With glyoxal// P. "Chem-tech", 1983. 13, N8. P. 478-481.