

Электронный архив УГЛТУ

3. Анохин А.Е. Опыт разработки и освоение производства малотоксичных древесностружечных плит// Мебель, плиты и фанера. Экспресс-информ. М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1992. №3. С. 41-45.

4. Глиоксаль. Свойства и применение/ Коньков И.В., Грицан В.Н., Куртукова В.Н., Петров А.А. М.: НИИТЭХИМ, 1990.

5. Frick J. G., Harper R. J. Reaction of dimethylurea and glyoxal/ Ind. and Eng. Chem. Pract. Rel. And Develop. 1982, 21. №4. P. 599-600

6. Аппрет для текстильных материалов. Пат. СФРЮ №34524, 1979 МКИ D 06 M B100.

7. Глухих В.В., Коршунова Н.И., Завьялова Е.Я. Изучение влияния функционального состава карбамидоформальдегидной смолы КФ-МТ-15 на свойства древесностружечных плит//Технология древесных плит и пластика: Межвуз. сборн. Екатеринбург, 1994.

УДК 674.815-41+678.652

В.Г. Буриндин, С.В. Томилова, В.В. Глухих,
И.М. Глушаченкова
(Уральская государственная лесотехническая
академия)

ВЛИЯНИЕ АММИАКА НА СВОЙСТВА КФС И ДСтП НА ИХ ОСНОВЕ

Изучено влияние аммиачного катализатора на образование карбамидоформальдегидного предконденсата, КФС и ДСтП на их основе. Показано, что применение предконденсата с мольным соотношением карбамид:формальдегид от 1,0 до 1,4 и содержанием аммиака не более 0,066 моль/моль формальдегида (6,0 мл 25%-го аммиака/100 г формалина) позволяет получить КФС с удовлетворительными технологическими свойствами и ДСтП класса эмиссии E1.

Карбамидоформальдегидные смолы (КФС) остаются основным видом связующих для производства ДСтП и по прогнозам ФАО ООН до 2010 г. их потребление будет постоянно расти [1]. Поэтому проблема улучшения качества и санитарно-токсикологических свойств КФС представляется актуальной.

Электронный архив УГЛТУ

Целью настоящей работы являлось изучение влияния аммиака, используемого для синтеза карбамидоформальдегидного предконденсата (КФПК), на свойства КФС и токсичность ДСтП. Необходимость данного исследования возникла в связи с разработкой нового способа получения КФС [2,3], заключающегося в предварительном изготовлении КФПК с мольным избытком карбамида, где в качестве катализатора в синтезе КФПК используется 25%-ный водный раствор аммиака.

В литературе известно, что КФС, синтезированные в присутствии аммиака, по сравнению с обычными смолами при использовании их в качестве связующего для производства древесных плит выделяют значительно меньше формальдегида и обладают хорошей устойчивостью при хранении и улучшенной смещиваемостью с водой [4].

Изучение влияния аммиака на свойства КФС и ДСтП на их основе проводилось получением КФПК с различным содержанием аммиака и использованием их в синтезе КФС.

Первоначально была исследована устойчивость КФПК и его состава в зависимости от мольного соотношения К:Ф, количества аммиака и температуры его хранения.

На рис. 1 и 2 приведены зависимости, характеризующие устойчивость растворов КФПК с различным мольным соотношением К:Ф от 1:1 до 3:1 с применением смешанного катализатора (25%-го водного раствора аммиака и 3%-го раствора едкого натра) и едкого натра.

Зависимость устойчивости раствора КФПК от мольного соотношения К:Ф имеет экстремальный характер. Максимальное время хранения имеет КФПК с мольным соотношением К:Ф = 1,4-1,8 : 1 и составляет соответственно 22 - 18 сут. (см. рис. 1).

С увеличением температуры раствора КФПК время его хранения уменьшается ($\tau = 22$ сут. при 20°C, $\tau = 2,7$ сут. при 40°C). Раствор КФПК, полученный с применением смешанного катализатора, по сравнению с едким натром имеет большую продолжительность хранения (см. рис. 2).

Химический состав КФПК был определен методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на обращенной фазе (табл.1), который показывает, что использование едкого натра в качестве катализатора позволяет получать КФПК с более высоким содержанием

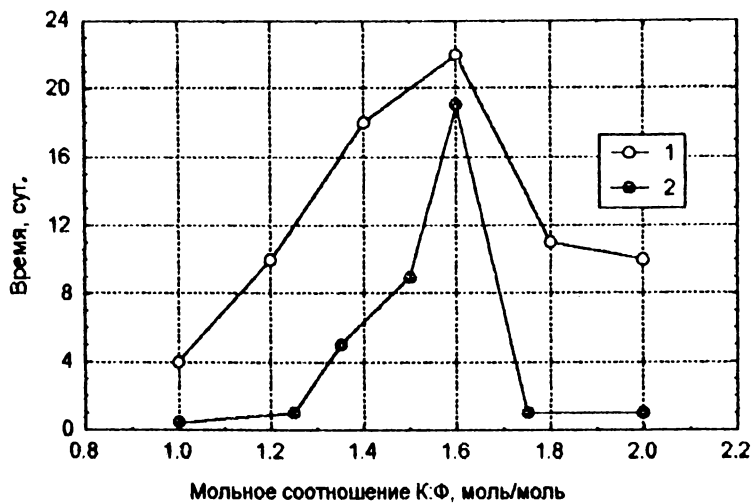


Рис. 1. Зависимость времени хранения КФПК от мольного соотношения К:Ф (температура $-21\pm 2^{\circ}\text{C}$): 1 - смешанный катализатор; 2 - катализатор NaOH

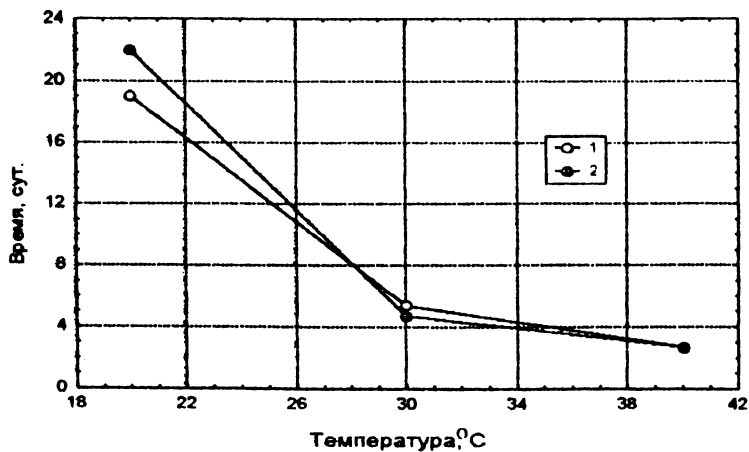


Рис. 2. Зависимость времени хранения КФПК (мольное соотношение К:Ф=1,6) от температуры: 1 - катализатор NaOH; 2 - смешанный катализатор

монометилкарбамида (ММК) и диметилкарбамида (ДМК), чем при применении смешанного катализатора.

Таблица 1

Химический состав КФПК в зависимости от мольного соотношения
К:Ф ($\rho_{\text{H}} \approx 8,5$; смешанный катализатор)

Мольное соотношение К:Ф	Содержание, % мас.					
	К		ММК		ДМК	
	3 ч	72 ч	3 ч	72 ч	3 ч	72 ч
1	2	3	4	5	6	7
2,0	35	13	48	30	9	4
1,6	28	18	51	34	17	11
1,2	32	14	53	44	9	13
1,6*	26	17	50	48	21	17

* Катализатор едкий натр.

С использованием в качестве катализатора только 25%-го раствора аммиака зависимости устойчивости КФПК от мольного соотношения имеют следующий вид (рис.3).

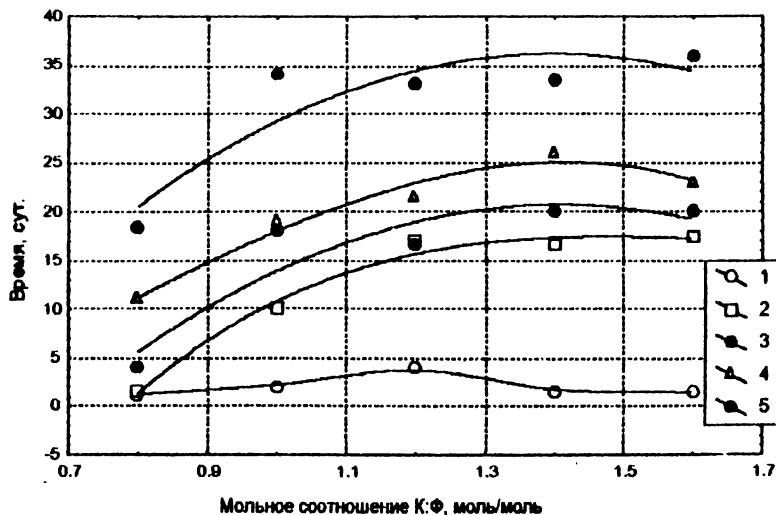


Рис. 3. Зависимость времени хранения КФПК от мольного соотношения К:Ф при различном расходе аммиака (мл 25 %-го аммиака/100 г формалина): 1 - 2,5 ; 2 - 5,0 ; 3 - 7,5 ; 4 - 10 ; 5 - 15,0

Срок хранения КФПК независимо от мольного соотношения возрастает с увеличением количества аммиака.

Таким образом, с технологической точки зрения (сохранность КФПК в виде раствора с низкой вязкостью и температурой заморозки) оптимальным является мольное соотношение К:Ф 1,0-1,4 и количество водного раствора аммиака $\geq 0,044$ моль/моль формальдегида (5,0 мл аммиака/100 г 37%-го формалина).

С целью установления влияния КФПК с различным содержанием аммиака на свойства КФС были приготовлены КФПК с мольным соотношением К:Ф 1,2 : 1 (КФПК-12) с содержанием аммиака 0,022; 0,044; 0,077; 0,110 и 0,165 моль/моль формальдегида (2, 4, 7, 10 и 15 мл/100 г 37%-го формалина) соответственно. Свойства полученных КФПК-12 представлены в табл.2.

Таблица 2

Физико-химические свойства КФПК-12 с разным количеством аммиака

Показатель	Количество аммиака, моль/моль				
	0,022	0,044	0,077	0,110	0,165
Массовая доля, % :					
- сухого остатка	54,8	58,0	53,5	54,4	54,7
- свободного формальдегида	0,34	1,11	0,88	0,40	1,31
-метилольных групп	9,2	8,4	13,7	11,2	9,9
Плотность, г/см ³	1,200	1,215	1,198	1,199	1,187
Вязкость по ВЗ-4, с	34	16	14	12	12

Наблюдается уменьшение вязкости растворов КФПК с увеличением количества вводимого аммиака (см. табл. 2).

На основе КФПК были синтезированы КФС с использованием нового метода получения [5,6]. Значения физико-химических свойств смол представлены в табл. 3.

Из полученных данных следует, что:

- КФС имеют тенденцию к росту предельной смешиваемости с водой;

- с повышением содержания аммиака в КФПК-12 у КФС увеличивается время желатинизации при 100°C от 84 до 140 с, причем при расходе аммиака выше 10 мл/100 г формалина при отверждении образуется паста;

- большинство КФС имеют повышенное содержание свободного формальдегида (до 0,24%) по сравнению с карбамидоформальдегидной смолой марки КФ-МТ-15.

Таблица 3

Физико-химические свойства КФС на основе КФПК-12

Показатели	КФС на основе				
	КФПК-I	КФПК-II	КФПК-III	КФПК-IV	КФПК-V
Массовая доля, %:					
- сухого остатка	65,3	65,0	68,3	61,1	60,0
- свободного					
формальдегида	0,24	0,20	0,10	0,17	0,23
- метилольных					
групп	9,5	10,5	10,3	7,0	8,2
Время желатинизации при 100°C, с	84	90	103	130	140
Вязкость по ВЗ-4, с	95	143	92	41	37
Предельная смешиваемость смолы с водой, об. ч.	1 : 1	1 : 1	1 : 3	1 : 7	1 : 10

Примечание. КФПК-I, -II, -III, -IV, -V - КФПК-12 с количеством NH₄OH соответственно 2, 4, 7, 10, 15 мл/100 г формалина.

Синтезированные карбамидоформальдегидные смолы были использованы в качестве связующих для получения древесностружечных плит. Результаты по токсичности и физико-механическим свойствам древесностружечных плит представлены в табл.4.

Таблица 4

Физико-механические свойства ДСтП, приведенные к $\rho=700 \text{ кг/м}^3$

Показатели	КФС на основе				
	КФПК-I	КФПК-II	КФПК-III	КФПК-IV	КФПК-V
Разбухание по толщине за 24 часа, %	17	19	18	22	24
Водопоглощение за 24 часа, %	68	76	72	85	85
Предел прочности при изгибе, МПа	20	20	15	15	19
Выделение формальдегида, мг/100 г плиты	14	9	15	14	7

Анализ результатов показывает, что плиты удовлетворяют требованиям ГОСТ 10632-89 для ДСтП марки П-А и П-В. Для плит характерно увеличение разбухания с увеличением содержания аммиака в КФПК. По классу эмиссии формальдегида плиты можно отнести к классу E1.

Также изучено влияние мольного соотношения карбамид : формальдегид в диапазоне 1,0-1,4 : 1 при содержании аммиака 5 мл/100 г

Электронный архив УГЛТУ

формалина на свойства КФПК, КФС и ДСтП (табл.5-7) и установлено, что мольное соотношение К:Ф на свойства КФПК не влияет.

Таблица 5

Физико-химические свойства КФПК с содержанием аммиака 5 мл/100 г формальдегида

Показатели	Марка карбамидоформальдегидного конденсата		
	КФПК-10	КФПК-12	КФПК-14
Массовая доля, %:			
-сухого остатка	53,5	56,4	63,3
-свободного формальдегида	0,58	0,72	0,62
-метилольных групп	11,8	12,1	11,5
Плотность, г/см ³	1,196	1,196	1,206
Вязкость по ВЗ-4, с	13	12	12

Таблица 6

Физико-химические свойства КФС на основе КФПК с содержанием аммиака 5 мл/100 г формальдегида

Показатели	КФС на основе		
	КФПК-10	КФПК-12	КФПК-14
Массовая доля, %:			
-сухого остатка	69,0	70,1	68,5
-свободного формальдегида	0,12	0,11	0,19
-метилольных групп	11,5	12,2	13,1
Время желатинизации при 100°C, с	96	92	80
Вязкость по ВЗ-4, с	138	99	117

Таблица 7

Физико-механические свойства ДСтП, приведенные к $\rho=700 \text{ кг/м}^3$

Показатели	КФС на основе		
	КФПК-10	КФПК-12	КФПК-14
Разбухание по толщине (за 24 часа), %	24	25	21
Водопоглощение (за 24 часа), %	75	74	69
Прочность при изгибе, МПа	14	14	17
Выделение формальдегида из ДСтП, мг/100 г плиты	17	21	30

Анализ свойств КФС и ДСтП (табл.6, 7) показывает, что с увеличением мольной доли карбамида в КФПК, используемых при синтезе КФС, происходит следующее:

- уменьшается время желатинизации смолы при 100°C от 96 до 80 с;
- возрастает выделение формальдегида из ДСтП с 17 до 30 мг/100 г плиты;
- водопоглощение и разбухание плит по толщине, прочность плит при статическом изгибе не изменяется.

Таким образом, показано влияние мольного соотношения карбамид:формальдегид в КФПК и содержания количества аммиака на свойства карбамидоформальдегидных смол и древесностружечных плит.

Для опытно-промышленной отработки технологии получения КФПК и смолы на его основе предлагается КФПК-1012 с содержанием аммиака 4-5 моль/100 г формалина (0,044-0,055 моль/моль формальдегида).

Таким образом, проведенные исследования показывают, что применение КФПК с мольным соотношением К:Ф от 1,0 до 1,4 и содержанием аммиака не более 0,066 моль/моль формальдегида (6,0 мл 25%-го аммиака/100 г формалина) позволяет получать КФС с удовлетворительными технологическими свойствами и ДСтП класса эмиссии формальдегида Е1.

Литература

1. Бекетов В.Д. Тенденции и прогнозы развития производства листовых древесных материалов// Плиты и фанера. Обзорн. информ. М.: ВНИПИЭИлеспром, 1990. 76 с.
2. Патент 2061707 РФ. МКИ⁶ С 08 G 12/12. Способ получения карбамидоформальдегидной смолы/ В.Г. Буриндин, В.В. Глухих, В.К. Ляхов, А.А. Михеев. Оpubл. Бюл. №16, 1996.
3. Патент 2081886 РФ. МКИ⁶ С 08 G 12/12. Способ получения карбамидоформальдегидной смолы/ В.Г. Буриндин, В.В. Глухих, А.А. Михеев, В.К. Ляхов. Оpubл. Бюл. №17, 1997.
4. А. с. 651011 СССР. МКИ С08 G 12/12. Способ получения клеев/ Г. Кунат, К. Лихтенфельд, Л. Миттаг и др. Оpubл. 05.03.79.
5. Патент 2070895 РФ. МКИ⁶ С 08 G 12/12. Способ получения карбамидоформальдегидного конденсата/ В.Г. Буриндин, В.В. Глухих, А.А. Михеев, В.К. Ляхов. Оpubл. Бюл. №36, 1996.
6. Патент 2086571 РФ. МКИ⁶ С 08 G 12/12. Способ получения карбамидоформальдегидного конденсата/ В.Г. Буриндин, В.В. Глухих, В.К. Ляхов, А.А. Михеев. Оpubл. Бюл. №22, 1997.