

А.В. Торицин, В.М. Валакин, Е.О. Арефьев
(Уральская государственная лесотехническая)
академия

КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА ЭТАНОЛАМИНАМИ, И ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫЕ ПЛИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Изучена модификация карбамидоформальдегидных олигомеров в процессе синтеза моноэтаноломином и диэтаноломином. Амины вводились в начале щелочной или перед кислой конденсацией в количестве 6% от первой порции карбамида. Исследованы изменения свойств смол, модифицированных моноэтаноломином, в процессе хранения. На основе модифицированных смол изготовлены однослойные древесностружечные плиты. В плитах на основе смол, модифицированных в начале щелочной конденсации моноэтаноломином, выделение формальдегида снижается в 2 раза при сохранении физико-механических показателей.

Древесностружечные плиты, изготовленные с применением в качестве связующего карбамидоформальдегидных смол, выделяют при эксплуатации значительное количество формальдегида в течение длительного времени. Это является причиной низких санитарно-гигиенических свойств различных изделий из древесностружечных плит (ДСтП).

Улучшить санитарно-гигиенические свойства ДСтП можно модификацией связующего в процессе синтеза веществами, способными связывать формальдегид с образованием устойчивых соединений [1,2].

В литературе имеются сведения о применении аминокспиртов при получении карбамидоформальдегидных смол, используемых для пропитки бумаги [3], текстиля [4], кожи [5], для производства пленочных материалов [6], для получения полимерных удобрений с повышенным содержанием растворимых форм азота [7]. Известно применение аминокспиртов (моноэтаноломина и диэтаноломина) для снижения выделения формальдегида в процессе изготовления дре-

весностружечных плит [8]. Амин вводится в готовую смолу в количестве 0,8–3,0 моля на 1 моль свободного формальдегида. Концентрация формальдегида в объеме, замкнутом плитам, составляет 0,008 мг/м³ (в объеме, замкнутом контрольными, без амина, плитам соответствует 0,025 мг/м³). Для снижения содержания формальдегида в плитах используется активатор XL-300 немецкой фирмы «Bison», одним из компонентов которого является триэтанол-амин [9,10].

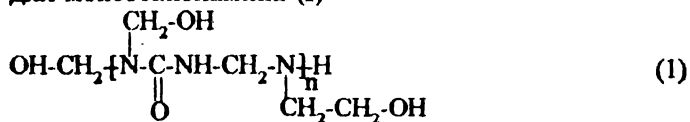
В предыдущих работах [11, 12] показана возможность модификации аминоспиртами (моноэтаноламином и триэтаноламином) карбамидоформальдегидных смол на стадии щелочной конденсации. На основе этих смол были получены ДСтП с пониженным в 2–2,5 раза выделением формальдегида.

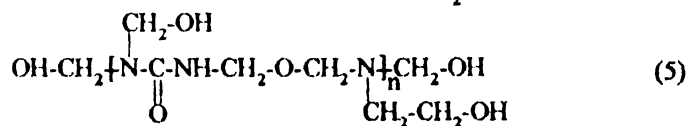
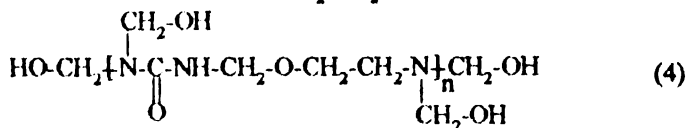
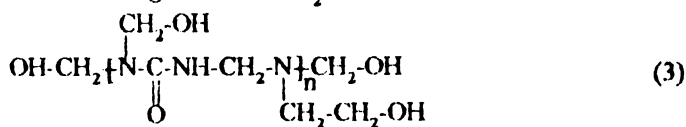
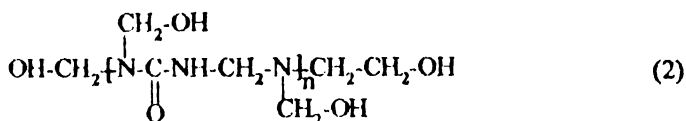
В данной работе изучено влияние модификации аминоспиртами карбамидоформальдегидных олигомеров в начале щелочной конденсации и перед началом кислой стадии синтеза. С этой целью были выбраны моноэтаноламин (I) и диэтанол-амин (II).

Синтез карбамидоформальдегидных олигомеров проводился по стандартной методике. Модификатор вводился в количестве 6% от массы первой порции карбамида. Для сравнения синтезирована немодифицированная смола с молярным соотношением карбамид : формальдегид, равным 1 : 1,2 (КФО).

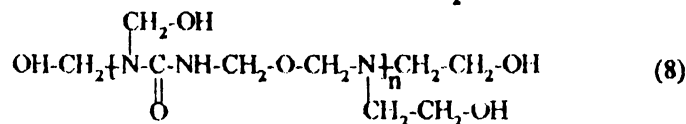
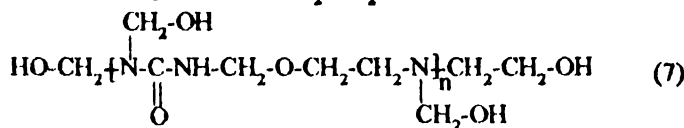
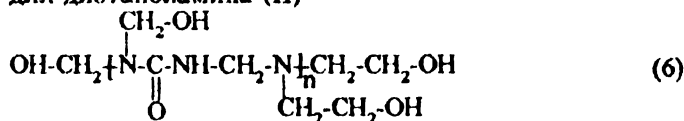
Используемые для модификации аминоспирты могут вступать в реакции с формальдегидом с образованием метилольных производных, которые впоследствии могут взаимодействовать с мочевиной и диметилломочевиной. Возможна реакция производных мочевины и олигомеров, содержащих этанольные группы аминов, с образованием диметилэнэфирных связей. Можно предположить, что карбамидоформальдегидные олигомеры (КФО), модифицированные аминоспиртами в процессе синтеза, могут иметь следующее строение:

для моноэтаноламина (I)





для диэтаноламина (II)



Наряду с формированием линейно-разветвленных цепей макромолекул возможно образование циклов. Например, при конденсации формальдегида, моноэтаноламина и карбамида могут образовываться циклы следующего строения:



При модификации карбамидоформальдегидных олигомеров аминокэтанолами реакции соконденсации карбамида, этаноламина и формальдегида могут происходить как с участием аминогрупп, так и спиртовых групп аминокэтанола (см. структуры 1–9). При конденсации аминокэтанола, возможно, происходит регуляция молекулярно-массовых характеристик за счет преждевременного обрыва цепи (эффект монофункциональных соединений), снижается молекулярная масса и получается разветвленная структура.

Для полученных олигомеров по ГОСТ 14231-88 были определены следующие физико-химические свойства: массовая доля сухого остатка, массовая доля свободного формальдегида, условная вязкость, время желатинизации, смешиваемость с водой, массовая доля метилольных групп и липкость. Для смол, полученных при синтезе с моноэтаноламином, и для контроля было исследовано влияние продолжительности хранения на время желатинизации, условную вязкость и радиус надмолекулярных частиц [13]. Физико-химические показатели смол представлены в табл. 1.

Модификация аминокэтанолами при введении модификатора в начале щелочной стадии в случае с диэтаноламином (II.1) приводит к уменьшению вязкости в 2,5 раза, а в случае с моноэтаноламином (I.1) вязкость остается на уровне контрольной смолы (КФО). Уменьшение вязкости у смолы II.1 можно объяснить тем, что применение этого реагента приводит к преждевременному обрыву цепи и получению низкомолекулярных продуктов (5). Это согласуется с увеличением времени желатинизации и массовой доли свободного формальдегида в смоле. Ввод диэтаноламина приводит не только к регулированию молекулярной массы, но и к блокированию образования метилольных групп, что в свою очередь приводит к снижению массовой доли метилольных групп.

В случае модификации моноэтаноламином (I.1) наличие аминогрупп обуславливает образование сополимера, включающего звенья мочевины и этаноламина (3), и поэтому модификатор в меньшей степени выступает регулятором молекулярной массы. Это приводит к снижению содержания свободного формальдегида. Время желатинизации, условная вязкость и массовая доля метилольных групп остаются на уровне контроля.

Таблица 1

Физико-химические свойства смол, модифицированных аминспиртами

Показатели	Условное обозначение смол				
	КФО	И.1	И.2	II.1	II.2
Массовая доля сухого остатка, %	65,7	68,9	69,0	73,3	65,9
Условная вязкость, с	54,6	51,1	197,1	22,2	148,7
Время желатинизации при 100 °С, с	67,8	64,3	168,7	144,2	161,9
Массовая доля свободного формальдегида, %	0,18	0,14	0,25	0,27	0,23
Массовая доля метилольных групп, %:					
хим. способ	12,8	12,0	8,4	10,5	11,0
ИК-спектроскопия	12,5	12,3	10,5	10,4	10,6
Предельная смешиваемость с водой	1:2	1:10	1:4	1:10	1:6
Липкость, с	2,9	9,4	4,5	5,6	3,2

Примечание: римские цифры – модификатор: I – моноэтаноламин; II – диэтаноламин; арабские – стадии синтеза, на которой вводился модификатор: 1 – начало щелочной стадии; 2 – перед началом кислой стадии.

Липкость смол И.1 II.1 увеличивается по сравнению с контролем в 2–3 раза.

Смолы, модифицированные моно- и диэтаноламинами, имеют высокую смешиваемость с водой. Повышение этого показателя обусловлено наличием гидрофильных аминогрупп и гидроксильных групп в полученных олигомерах.

Анализ свойств КФО, модифицированных этаноламинами при введении их перед кислой стадией конденсации (смолы И.2 и II.2), показывает увеличение вязкости в 3–4 раза, времени желатинизации в 2,5 раза и массовой доли свободного формальдегида в 1,5 раза; уменьшение массовой доли метилольных групп в 1,2–1,5 раза. Это можно объяснить блокировкой метилольных групп с преобладанием реакций производных карбамида с этаноламинами с образованием диметиленэфирных связей (структура 4, 5 для моноэтаноламина и 7,8 для диэтаноламина), поэтому в реакционной смеси останется не прореагировавший формальдегид.

Сравнивая условия получения модифицированных олигомеров, можно заметить, что модификация на второй стадии приводит к увеличению условной вязкости, времени желатинизации, уменьшению смешиваемости с водой и липкости олигомера.

У модифицированных смол был исследован функциональный состав методом ИК-спектроскопии. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Функциональный состав модифицированных этаноламинами олигомеров

Условное обозначение олигомера	Содержание, %		Разветвленность, %
	метиольных групп	циклов	
КФО	12,5	11,0	25,8
I.1	12,3	26,2	44,6
I.2	10,5	11,5	47,3
II.1	11,4	13,8	37,4
II.2	10,6	23,9	38,3

Смолы I.1, II.2 содержат в своем составе намного больше циклов, чем их образуется в контрольной смоле. Этими данными подтверждается наше предположение об образовании циклов типа (9) [14]. Увеличение разветвленности происходит у всех смол. Из представленных данных можно заметить, что для смол, модифицированных моноэтаноламином перед кислой стадией синтеза, происходит увеличение разветвленности по сравнению с первой стадией. Это можно объяснить уменьшением реакционноспособных групп, увеличением времени желатинизации.

Смолы, модифицированные моноэтаноламинами (I.1, I.2), были исследованы в процессе хранения. Графики зависимости времени хранения от времени желатинизации, условной вязкости и радиусов надмолекулярных частиц представлены на рис. 1-3.

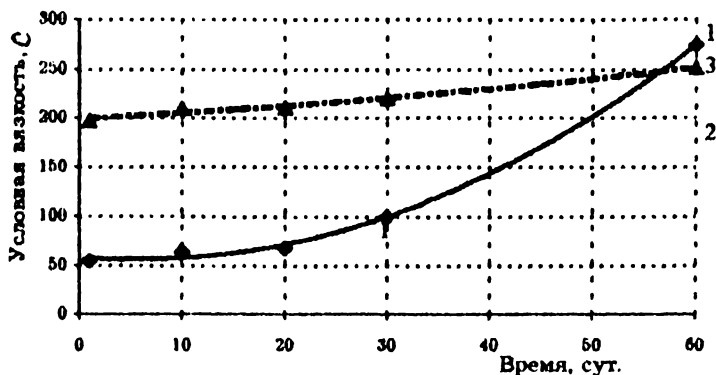


Рис. 1. Зависимость условной вязкости смолы, модифицированной моноэтаноламином на разных стадиях синтеза, от времени хранения смолы: 1 - контроль (КФО); 2 - смола, модифицированная в начале щелочной стадии (I.1); 3 - смола, модифицированная перед кислой стадией (I.2)

Из рис. 1 видно, что модифицированные этаноламинами олигомеры изменяют вязкость прямолинейно. Следует отметить, что после хранения смол в течение 60 сут. вязкость модифицированных смол становится меньше, чем у контрольной смолы. После 60 сут. вязкость у контрольной смолы возросла в 5 раз, у смолы I.1 в 3,3 раза и у смолы I.2 в 1,3 раза.

У смолы I.1 в течение 30 сут. наблюдается стабильное время желатинизации, после чего происходит его увеличение. Это же отмечается и у контрольной смолы. Исследование смол КФО и I.1 после хранения в течение 60 сут. показало, что по сравнению с контролем время желатинизации меньше у смол, модифицированных на первой стадии синтеза (I.1).

В случае модификации моноэтаноламином перед кислой стадией (I.2) структура образовавшегося олигомера вероятней всего имеет вид (1). Поэтому в процессе хранения происходит реакции конденсации концевых аминогрупп со свободным формальдегидом (табл. 1) с образованием метилольных групп. Этим можно объяснить уменьшение времени желатинизации у смолы I.2. Этот процесс идет в течение 30–40 сут. после чего наблюдается увеличение времени желатинизации (рис. 2) в 1,3 раза.

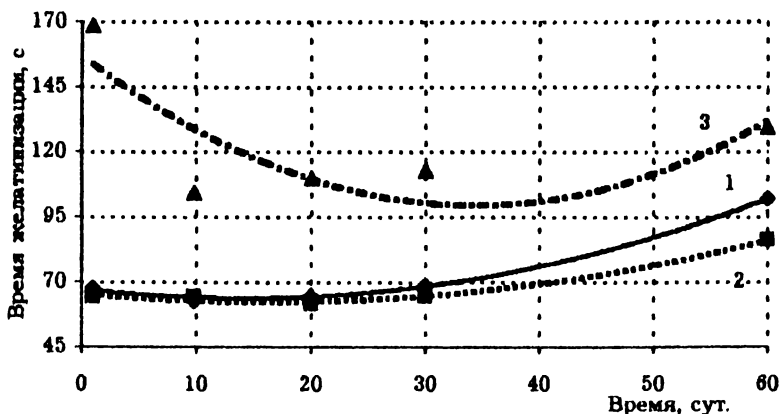


Рис. 2. Зависимость времени желатинизации смолы, модифицированной моноэтаноламином на разных стадиях синтеза, от времени хранения смолы: 1 – контроль (КФО); 2 – смола, модифицированная в начале щелочной стадии (I.1); 3 – смола, модифицированная перед кислой стадией (I.2)

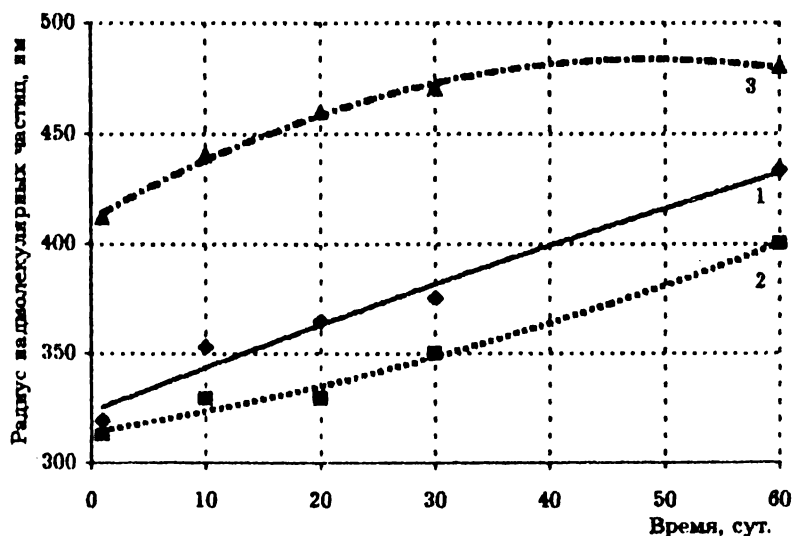


Рис. 3. Зависимости радиусов надмолекулярных частиц смолы, модифицированной моноэтаноламином на разных стадиях синтеза, от времени хранения смолы: 1 - контроль (КФО); 2 - смола, модифицированная в начале щелочной стадии (I.1), 3 - смола, модифицированная перед кислой стадией (I.2)

Радиусы надмолекулярных частиц у смол, модифицированных на разных стадиях синтеза моноэтаноламином, постепенно увеличиваются (рис. 3). При этом после 60 сут. радиусы у олигомеров, модифицированных на первой стадии, меньше контроля.

Из представленных данных (рис. 1-3) видно, что олигомеры, модифицированные на первой стадии моноэтаноламином, более стабильны при хранении.

На основе контрольной и модифицированных смол были изготовлены в лабораторных условиях однослойные древесностружечные плиты с расчетной плотностью 700 кг/м^3 . Физико-механические показатели плит определяли по ГОСТ 10632-88 (влажность, разбухание по толщине, водопоглощение, предел прочности при изгибе) и выделение формальдегида по методу WKI. Результаты были приведены к единой плотности и представлены в табл. 3.

Таблица 3

Физико-механические показатели плит на основе модифицированных смол

Показатель	Условное обозначение смол, на основе которых изготовлены ДСтП				
	КФО	И.1	И.2	И.1	И.2
Влажность, %	6	6	5	5	6
Водопоглощение, %	65	62	88	64	70
Разбухание, %	26	25	41	32	27
Предел прочности при изгибе, МПа	16,5	14,9	11,2	12,7	12,3
Выделение формальдегида из плит, мг/100 г плиты	22	10	19	20	19

Плиты, полученные на основе смол, модифицированных этаноламинами, имеют пониженное выделение формальдегида.

Модификация моноэтаноламином на первой стадии синтеза (I.1) приводит к уменьшению выделения формальдегида из плит без ухудшения физико-механических свойств ДСтП.

У ДСтП на основе смолы, модифицированной в начале щелочной стадии синтеза диэтаноламином (II.1), выделение формальдегида остается на уровне контрольных плит, при этом увеличивается разбухание по толщине и уменьшается предел прочности.

В плитах на основе смол I.2 и II.2 происходит увеличение водопоглощения. Эти плиты имеют пониженный предел прочности при изгибе.

Исходя из выше сказанного, можно сделать вывод, что модификация моноэтаноламином в начале щелочной конденсации приводит к получению олигомеров с пониженным содержанием свободного формальдегида и стабильными свойствами в процессе хранения. Выделение формальдегида из ДСтП на основе этих смол снижается в 2 раза без ухудшения остальных физико-механических свойств.

Литература

1. Эльберт А.А. Химическая технология древесностружечных плит. М.: Лесн. пром-сть, 1984. 224 с.
2. Кондратьев В.П., Доронин Ю.Г. Водостойкие карбамидоформальдегидные смолы для производства экологически чистой фанеры//Плиты и фанера. М.: ВНИПИЭИлеспром, 1991. Вып. 10. 52 с.
3. А. с. 1289871 СССР; МКИ С 08 G 12/40. Блинкова О.П., Зинина О.М., Матвелашвили Г.С., Пшеницына В.П. Павлова Э.С., Демин

дова О.П., Плоткин Л.Г., Шукевич С.Я. НИИПИМ, Всес. проектно-конструкторский и технологический институт мебели и ПО «Мосстрой-пластмасс». Заявл. 15.07.83, № 3622118/23-05. Оpubл. 15.02.87.

4. Пат. 3883462 США, МКИ С 08 G9/10. Glenn A. Pearson. Delaware Ave. S.W.; Заявл. 16.01.73, № 324 156. Оpubл. 13.05.75.

5. Пат. 68790 CPP, МКИ С 08 L 89/06. Deneş Radu, Sîrghie Viorica, Cioca Gheorghe. Interprinderea «Flacăra Roşie». Заявл. 10.06.76, № 86122. Оpubл. 15.03.80.

6. А. с. 763368 СССР, МКИ С 08 G12/40. Влинова О.П., Зинина О.М., Матвелашвили Г.С., Нинин В.К., Быков Р.Д., Лацавер М.С., Парамонова Е.В., Конский Л.Н. Заявл. 09.11.77, № 2540304/23-05. Оpubл. 15.09.80.

7. А. с. 1261933 СССР; МКИ С 08 С 9/02. Беглов Б.М., Семенова Л.Н., Гафурова М.Л. Институт химии АН УзССР. Заявл. 01.09.83, № 3639415/23-26. Оpubл. 07.10.86.

8. А. с. 201595 ЧССР, МКИ С 08 G 14/12, С 08 J 7/12. Ljutenka Matej; ing. CSc. Заявл. 29.12.76, № 8972-75. Оpubл. 15.07.82.

9. Сыроежкин В. Н. Опыт применения активатора смол в производстве ДСтП// Деревообрабатывающая промышленность. 1986. №2. С.12-13.

10. Арефьева Т.И. Опыт применения активатора Bison XL-300//Плиты и фанера (Реферативный сборник) М.: НИИПИЭИ-леспром, 1987. №1. С. 11.

11. Торицин А.В., Балакин В.М., Арефьев Е.О., Тимошенко Н.Л. Синтез и исследования свойств модифицированных аминами карбамидоформальдегидных смол.// Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. Екатеринбург, 1997. С. 64-69.

12. Balakin V.M., Paznikova S.N., Toritsin A.V., Zavarnitsina Ju. V., Arefiev E.O., Holmogorova N.V. Synthesis and properties of urea and formaldehyde co-oligomer with various reaction-capable amino and aldehyde compounds// XIII sympóziwm pokroky vo výrobe a použití lepidiel v drevopriemysle (adhesives in woodworking industry) Vinné, 1997. P. 151-155.

13. Вшивков С.А., Балакин В.М., Коршунова Н.И., Русинова Е.В., Дубчак В.Н. Изменение структуры и свойств карбамидоформальдегидных олигомеров при старении// Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1995. Т. 37. № 1. С. 56-59.

14. Коршунова Н.И., Трубоченинова Е.А., Пшеницына В.П., Молоткова Н.Н. Исследование структуры карбамидоформальдегидных олигомеров и полимеров методом ИК-спектроскопии// Технологии древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. Екатеринбург, 1991. С. 46–51.

УДК 674.815-41:630.824.834

А.В. Торицин, В.М. Балакин, Ю.С. Рявкина
(Уральская государственная лесотехническая академия)

МАЛОТОКСИЧНЫЕ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫЕ ПЛИТЫ НА ОСНОВЕ КАРБАМИДОАМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

Получены карбамидоаминоформальдегидные смолы совместной конденсацией формальдегида с алифатическими аминами и карбамидом. Модифицирующий агент вводился на первой стадии синтеза в количестве 0,02–0,05 молей от первой порции карбамида. Исследовано выделение формальдегида из отвержденных смол. На основе этих смол изготовлены в лабораторных условиях однослойные ДСтП. Определены оптимальные количества модификатора. Показано, что при введении 0,03 моля от первой порции карбамида диэтиламина и мо-возтаполамива и 0,04 моля этилендиамива можно получить плиты класса эмиссии E1.

Древесностружечные плиты, выпускаемые в настоящее время в промышленности, не удовлетворяют по своим свойствам санитарно-гигиеническим требованиям. Неудовлетворительные свойства ДСтП на основе карбамидоформальдегидных смол связаны с выделением из них формальдегида, что является одним из главных препятствий расширения сфер их потребления.

Установлено, что основным источником выделения формальдегида при получении, хранения и эксплуатации ДСтП являются физико-химические процессы, протекающие с отвержденными карбамидоформальдегидными полимерами [1].

Одним из методов снижения выделения формальдегида из плит является модификация карбамидных олигомеров в процессе синтеза аминсодержащими веществами [2–15]. Амины имеют в сво-