

14. Коршунова Н.И., Трубоченинова Е.А., Пшеницына В.П., Молоткова Н.Н. Исследование структуры карбаминоформальдегидных 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 карбаминоформальдегидные 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-возтаполамина и 0,04 моля этилендиамина 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 карбаминоформальдегидных 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 отверженными карбаминоформальдегидными 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-

ем составе аминогруппы, которые могут вступать в химические взаимодействия как с формальдегидом, так и с метилольными группами олигомера [2].

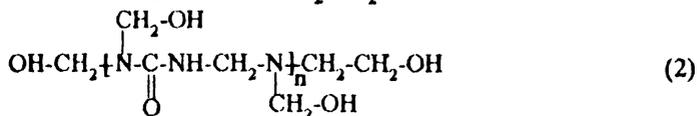
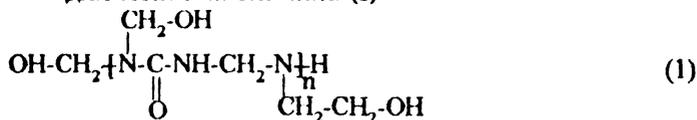
Анализ работ по модификации карбамидоформальдегидных олигомеров аминами в процессе синтеза показывает, что возможно получать плиты на основе модифицированных связующих с улучшенными санитарно-гигиеническими характеристиками. Большинство работ посвящено изучению модификации циклическими аминами (аминоэпоксиды [2, 3], меламинам [4, 5], гексаметилентетраминам [6, 7], гуанаминами [8, 9], пиперазинами [10]) и полиаминами [11–15].

В данной работе изучено влияние алифатических аминов различного строения, основности и молекулярной массы на выделения формальдегида как из отвержденной смолы, так и из ДСтП. Определены оптимальные количества модификатора для каждого амина. В качестве модификаторов были взяты первичные (моноэтаноламин (I)), вторичные (диэтиленамин (II)) и бифункциональные амины (этилендиамин (III)).

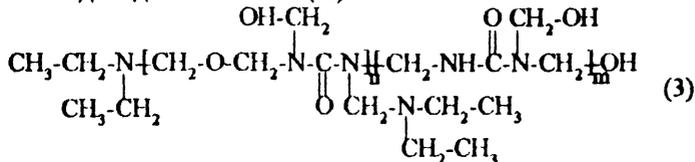
Модифицирующий агент вводился на первой стадии синтеза в количестве 0,02–0,05 молей от первой порции карбамида. Мольное соотношение карбамид плюс амин к формальдегиду (К+А) : Ф составляет 1 : 1,2. Для сравнения были синтезированы смолы, не содержащие аминного модификатора, с мольным соотношением карбамид : формальдегид 1 : 1,2 (КФО).

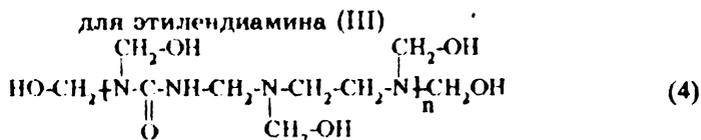
Структуру полученных карбамидаминоформальдегидных олигомеров (КАФО) можно представить следующим образом:

для моноэтаноламина (I)



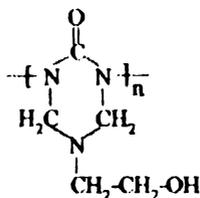
для диэтиламина (II)





Из структурной формулы (3) видно, что при модификации диэтиламинам происходит регулирование молекулярно-массовых характеристик. Для олигомеров, модифицированных моноэтаноламинам (1-2), характерно появление большего числа реакционно-способных групп. Модификация диамином приводит к росту основной цепи (4).

В структуре олигомеров, модифицированных первичными аминами, могут существовать циклы типа:



Для полученных олигомеров, кроме стандартных показателей (массовая доля сухого остатка, условная вязкость, смешиваемость с водой, массовая доля свободного формальдегида), определяли массовую долю метильных групп методом йодометрического титрования и выделение формальдегида из отвержденной смолы [16]. Выделение формальдегида из отвержденной смолы осуществлялось из отвержденных препрег (пропитанной бумаги) при 100°C по методу WK1. Свойства полученных смол представлены в табл. 1.

При вводе аминов увеличивается смешиваемость олигомера с водой.

Модификация приводит в большинстве случаев к уменьшению условной вязкости, массовой доли свободного формальдегида и формальдегида, выделяющегося из отвержденной смолы. Происходит увеличение времени желатинизации на 30-90% от контроля.

При введении малого количества (0,02 моля) амина происходит увеличение вязкости и времени желатинизации смол. Увеличение вязкости можно объяснить увеличением молекулярной массы КАФО. Время желатинизации увеличивается потому, что идет

Таблица 1

Свойства карбонилдиметилформальдегидных смол

Условное обозначение	Массовая доля сухого остатка, %	Условная вязкость, с	Время жевания при 100°С, с	Массовая доля		Выделение мальдегида из отвержденной смолы, мг/г КП	Смешиваемость с водой
				свободного формальдегида, %	металловых групп, %		
КФО	65,7	54,6	108,9	0,18	12,8	3,9	1 : 2
Л0.02	69,8	198,1	97,4	0,17	10,2	2,7	1 : 10
Л0.03	65,4	137,2	67,8	0,12	11,0	2,0	1 : 10
Л0.04	68,9	51,1	64,3	0,14	12,0	2,2	1 : 10
Л0.05	69,2	78,3	90,3	0,12	11,6	2,5	1 : 10
Л0.02	65,7	77,7	125,4	0,16	9,5	3,4	1 : 10
Л0.03	65,7	48,8	91,3	0,10	11,5	2,8	1 : 10
Л0.04	65,8	49,8	88,5	0,12	12,8	3,0	1 : 10
Л0.05	65,7	55,3	100,3	0,13	10,7	3,2	1 : 10
Л0.02	65,6	94,8	95,0	0,18	10,3	3,5	1 : 10
Л0.03	65,5	94,7	91,3	0,16	11,1	3,3	1 : 10
Л0.04	65,5	66,5	86,3	0,13	12,3	2,9	1 : 10
Л0.05	65,7	42,1	80,0	0,08	13,3	2,2	1 : 10

блокировка реакционных групп аминами и уменьшение содержания метилольных групп. Это подтверждают данные по содержанию метилольных групп у олигомеров, модифицированных в количестве 0,02 моля амина.

При увеличении количества алифатических аминов происходит уменьшение массовой доли свободного формальдегида в олигомере. Это связано с увеличением содержания реакционно-способных аминогрупп.

Рассмотрим выделение формальдегида из отвержденной смолы (рис. 1).

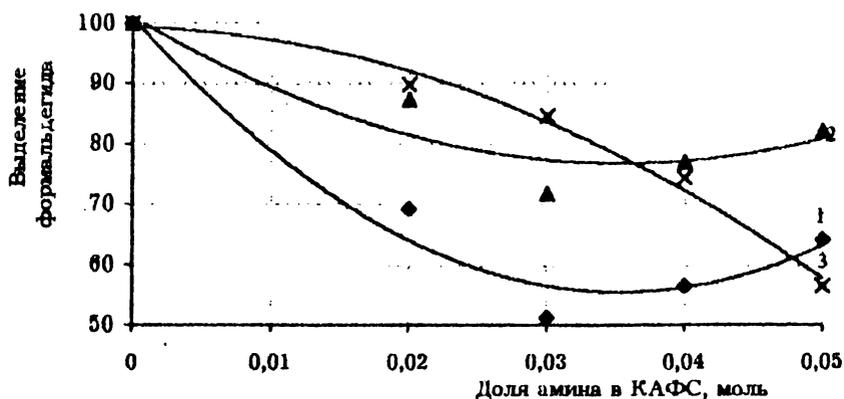


Рис. 1. Выделение формальдегида из отвержденной смолы, модифицированной аминами: 1 – смолы, модифицированные моноэтанолламинами; 2 – смолы, модифицированные диэтиламинами; 3 – смолы, модифицированные этилендиаминами

Модификация аминами позволяет получить смолы с уменьшенным выделением формальдегида из отвержденной смолы (рис. 1). Это дает возможность получения древесностружечных плит уменьшенной токсичности.

Изменение количества формальдегида, выделяющегося из отвержденной смолы, от количества модификатора описывается полиномом второй степени. Смолы, модифицированные моноэтанолламином в количестве 0,03 моля, уменьшают выделение формальдегида на 40–45%. Оптимальными количествами для смол, модифицированных моноэтанолламином и диэтиламинами, являются значения 0,03–0,04 моля. Для смол, модифицированных этилендиамином, наблюдается уменьшение выделения формальдегида с увеличением количества модифи-

катора. Наилучший результат отмечается со смолами, содержащими 0,05 моль этилендиамина.

На основе смол в лабораторных условиях были изготовлены однослойные древесностружечные плиты в следующих условиях: расход смолы 12 %; отвердитель – 20%-й раствор хлорида аммония, расход 1%; температура прессования 160°C; давление 2,5 МПа; время выдержки 0,5 мин/мм толщины плиты. Физико-механические показатели ДСтП определяли по ГОСТ 10632-88, выделение формальдегида из плит по методу WKI при 60°C в течение 4 ч. Полученные результаты были приведены к плотности 700 кг/м<sup>3</sup>. Результаты представлены в табл.2.

Таблица 2

**Физико-механические свойства древесностружечных плит  
на основе карбамидоаминоформальдегидных смол**

Условное обозначение смолы	Влажность, %	Водопоглощение, %	Разбухание по толщине, %	Предел прочности при изгибе, МПа	Выделение формальдегида, мг/100 г абс. сух. плиты
КФФ	6	65	26	16,5	22
I.0,02	7	63	20	16,7	11
I.0,03	6	60	21	17,8	9
I.0,04	6	62	25	14,9	10
I.0,05	7	61	17	16,8	9
II.0,02	6	64	22	21,0	14
II.0,03	6	62	21	24,8	7
II.0,04	6	65	22	25,4	13
II.0,05	6	68	23	23,6	16
III.0,02	6	72	23	21,1	10
III.0,03	6	71	22	23,0	9
III.0,04	6	69	22	24,8	2
III.0,05	6	61	21	25,1	2

Модификация моноэтаноламином позволяет снизить водопоглощение и разбухание, причем с увеличением количества моноэтаноламина эти показатели уменьшаются. Предел прочности при изгибе у плит на основе смол I остается на уровне контроля. Уменьшение этого показателя происходит у плит на основе модифицированных смол с условным обозначением I.0,04.

Плиты на основе смол, модифицированных диэтиламинами, имеют повышенное водопоглощение, кроме плит на основе смол II.0,03. Разбухание плит не изменяется по сравнению с контролем. У плит,

модифицированных этилендиамином, повышается водопоглощение, при этом увеличивается предел прочности при изгибе.

Из табл. 2 видно, что ввод даже малого количества амина снижает выделение формальдегида, при этом улучшаются остальные физико-механические свойства плит. Изменения выделения формальдегида из плит показаны на рис. 2.

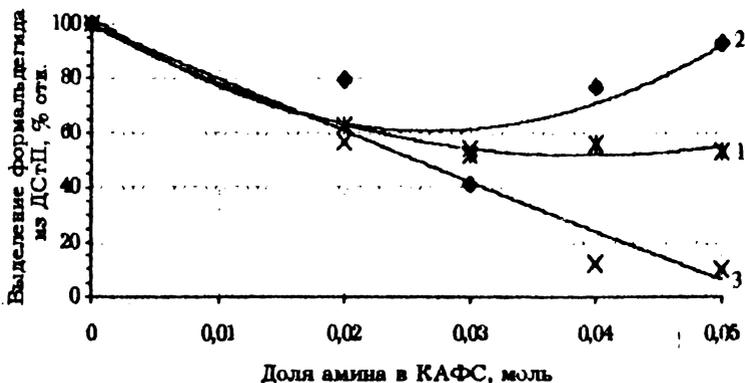


Рис.2. Выделение формальдегида из ДСтП на основе КАФС:  
 1 - плиты на основе смол, модифицированных моноэтанолaminaми;  
 2 - плиты на основе смол, модифицированных диэтиламинами;  
 3 - плиты на основе смол, модифицированных этилендиаминами

Из рис. 2 видно, что для получения малотоксичных плит на основе КАФС нужно брать следующие оптимальные количества аминов: моноэтаноламин - 0,03 (48% отн.), диэтиламин - 0,03 (59% отн.) и этилендиамин - 0,04-0,05 (88-90% отн.).

На основе смол с ДЭА-0,03, ЭДА-0,04, ЭДА-0,05 и МЭА-0,03 можно получить плиты класса эмиссии E1.

## Литература

1. Доронин Ю.Г., Мирошниченко С.Н., Свиткина М.М. Синтетические смолы в деревообработке. М.: Лесн. пром-сть, 1987.
2. Азаров В.И. Модификация карбамидоформальдегидных смол и применение их в древесных материалах. Дис. ... д-ра техн. наук/ М.: МЛТИ, 1982. 360 с.

3. Азаров В.И., Цветков В.Е., Карасев Е.И. Физико-механические свойства модифицированных карбамидных смол// *Деревообрабатывающая промышленность*, 1974 № 7. С. 6–7.

4. Доронин Ю.Г., Кондратьев В.П. Основные направления модификации синтетических смол// *Плиты и фанера. Обзорн. информ.* М.: ВНИПИЭИлеспром, 1985. 44 с.

5. Пшеницына В.П. и др. Изучение структуры мочевиноформальдегидных олигомеров, полученных в присутствии аминов, методом ИК-спектроскопии// *Высокомолекулярные соединения*. 1982. Т. 24. № 8. С. 1730–1734.

6. Молоткова Н.Н. Функциональный состав олигомеров и его влияние на химическую структуру отверженных мочевиноформальдегидных смол. Дис. ... канд. хим. наук М., 1988. 148 с.

7. Гокадзе Д.В. Исследование в области синтеза мочевинобензогуанаминоформальдегидных олигомеров и разработка на их основе пресс композиций с улучшенными свойствами. Дис. ... канд. техн. наук М., 1980. 156 с.

8. Заявка 56-700717 Япония, МКИ С 08 G 12/02 Исидо Тосио. Мацусита дэнко к. к. Заявл. 13.11.79, № 54-147501. Оpubл.11.06.81.

9. Глухих В.В. и др. Модификация карбамидоформальдегидных олигомеров аминоклическими соединениями// *Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. Свердловск*, 1991. С. 51–57.

10. Robert O. Ebewelle, George E. Myers, Bryan H. River, James A. Koutky. Polyamine modified urea-formaldehyde resins. I. Synthesis, structure, and properties// *Journal of Applied Polymer Science*, 1991. Vol. 47. P. 2997–3012.

11. Robert O. Ebewele, George E. Myers, Bryan H. River, James A. Koutsky. Polyamine- modified urea-formaldehyde resins. 2. Resistance to stress induced by moisture cycling of solid wood joints and particleboard// *Journal of applied polymer science*, 1991. Vol. 43. P.1483–1490.

12. Кошель Н.Г., Пермикин И.П. Оценка качества древесностружечных плит, изготовленных с применением модифицирующих добавок// *Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. Свердловск*, 1982. С. 85–91.

13. А. с. 1735312 СССР, МКИ С 08 G 12/40. Балакин В.М., Литвинец Ю.И., Глухих В.В. и др. УГЛТИ. Заявл. 27.11.89, № 4762487/05. Оpubл. 23.05.92.

14. А. с. 238978 СССР, МКИ С 08 L 61/24, В 27 N 3/06. Kellner Michal, Lipka Radislav, Zeman Svatopluk, Letz Jtefan, Polievka Milan, Dimun Milan. Заявл. 29.04.83, № 3046-83. Оpubл. 01.07.87.

15. Коршунова Н. И., Маслюк М.Ф. Зависимость между выделением формальдегида при отверждении карбамидоформальдегидных связующих, из полимеров и древесностружечных плит// Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. Екатеринбург, 1991. С. 40-46.

УДК 674.815-41

**Е.В. Кантиева, Е.М. Разиных**  
(Воронежская государственная лесотехническая академия)

## **ПУТИ СНИЖЕНИЯ РАСХОДА СВЯЗУЮЩЕГО В ПРОИЗВОДСТВЕ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ**

В статье приведены результаты экспериментальных исследований по снижению расхода связующего за счет промежуточной выдержки осмоляных древесных частиц в буллере и промежуточной подсушки осмоляных древесных частиц.

Одним из актуальных вопросов в производстве древесностружечных плит (ДСтП) является снижение расхода связующего. На долю связующего приходится около 40% от себестоимости ДСтП. В отечественной и зарубежной практике для этой цели используется ряд способов: замена части связующего на различного рода спецдобавки, имеющие более низкую цену, чем применяемые смолы; применение в качестве добавок к связующему поверхностно-активных веществ, увеличивающих адгезию связующего к древесине; использование взамен обычно применяемых связующих (карбамидо-фенолоформальдегидных) более дешевых (латексных композиций и т.п.) и др. Каждый из этих способов имеет свои преимущества и недостатки.

Цель нашей работы состояла в разработке дополнительных способов экономии обычно применяемых в настоящее время связующих, прежде всего карбамидоформальдегидных. Несмотря на