

А.В. Торицын, В.М. Балакин
(Уральский государственный лесотехнический университет)

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КАРБАМИДО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭТИЛЕНДИАМИНОМ

Установлено, что изменение количества этилендиамина, вводимого при синтезе смолы на первой стадии, приводит к изменению свойств древесностружечных плит на их основе. Найдены корреляционные зависимости радиусов НМЧ и времени гелеобразования от количества добавляемого этилендиамина. Показано изменение свойств карбамидоформальдегидных олигомеров, модифицированных этилендиамином, в процессе их хранения. Установлено, что в процессе хранения олигомеров происходят реакции конденсации, приводящие к увеличению радиусов НМЧ, условной вязкости и времени желатинизации, уменьшению массовой доли свободного формальдегида и выделения формальдегида из отвержденной смолы.

В предыдущих работах [1-4] показана возможность модификации этилендиамином карбамидоформальдегидных олигомеров на первой стадии синтеза в количестве 0,02–0,05 молей от первой порции карбамида (моль от п.п.к.). Данные смолы получаются с пониженным содержанием формальдегида.

Снижение содержания свободного формальдегида в олигомерах и токсичности ДСтП напрямую связано со строением получаемых карбамидаминоформальдегидных олигомеров (КАФО). Поэтому была изучена структура олигомеров, модифицированных этилендиамином, с помощью метода ИК-спектроскопии. По полученным ИК-спектрам рассчитывали содержание в КАФО метилольных групп, монометилкарбамида, общее количество циклов (уроновых и триазиновых) и степень разветвленности по методике, описанной в литературе [5, 6]. Средние значения результатов исследований представлены в табл. 1.

Модификация этилендиамином в процессе синтеза приводит к существенным изменениям в химическом составе олигомеров, а именно, к уменьшению содержания метилольных групп и монометилкарбамида, общего содержания циклов и увеличению степени разветвленности олигомера. Исходя из полученных данных видно, что карбамидаминоформальдегидные олигомеры имеют линейно-разветвленное строение.

При увеличении количества модификатора происходит рост содержания метилольных групп. Остальные показатели (содержание монометилкарбамида, общего содержания циклов, степень разветвленности) изменяются незначительно. У контрольного образца (КФ-МТ-15) и модифицированных этилендиамином (КФ-ЭДА-0,02, КФ-ЭДА-0,03, КФ-ЭДА-0,04,

Электронный архив УГЛТУ

КФ-ЭДА-0,05) олигомеров изучали структуру с помощью метода измерения спектра мутности на фотоколориметре и рассчитывали радиус частиц [7]. Зависимость радиусов надмолекулярных частиц от количества модификатора (этилендиамина) представлена на рис. 1.

Таблица 1
Химический состав модифицированных смол по данным ИК-спектроскопии

Условное обозначение смолы	Содержание метилольных групп, %	Общее содержание циклов, %	Содержание моно-метилолкарбамида, %	Степень разветвленности, %
КФ-МТ-15	14,5	21,0	38,1	39,8
КФ-ЭДА-0,02	10,9	13,2	30,9	46,5
КФ-ЭДА-0,03	11,5	13,1	33,1	41,1
КФ-ЭДА-0,04	13,0	14,6	30,4	46,2
КФ-ЭДА-0,05	14,1	14,4	33,5	44,9

Из рис. 1 видно, что при увеличении количества этилендиамина в олигомере увеличиваются радиусы НМЧ. Увеличение радиусов объясняется увеличением молекулярной массы и образованием крупных ассоциатов.

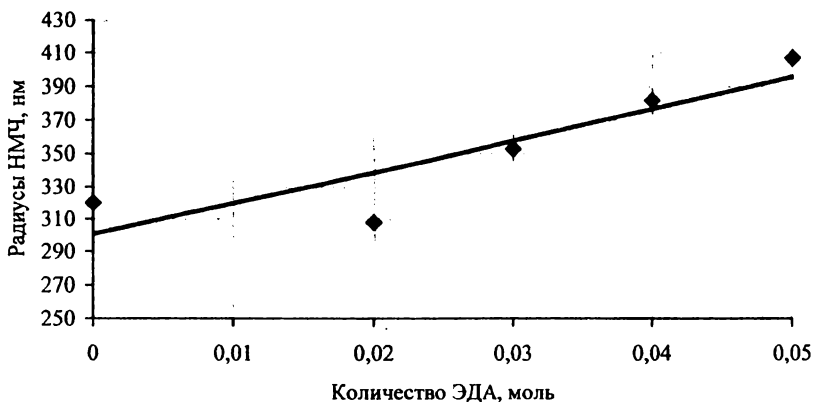


Рис. 1. Зависимость радиусов НМЧ от количества этилендиамина в олигомере ($r = 0,88$)

Одним из условий получения изделий из композиционных материалов является полнота протекания реакций отверждения. Показатель «время желатинизации» можно охарактеризовать как визуально регистрируемое время до момента затвердевания отверждающейся композиции при 100 °С. При этом нельзя с уверенностью сказать, какие конкретные физические и химические процессы протекают в этот момент в исследуемом материале. По времени гелеобразования можно судить о скорости протекания процесса от-

верждения, а по времени желатинизации лишь о скорости нарастания отверждения композиции смолы с различными добавками.

С технологической точки зрения наибольший интерес представляет время достижения геле-точки, поскольку именно на стадии гелеобразования закладывается структура отверждающегося полимера, определяющая конечные физико-механические свойства композиционного материала.

Точка гелеобразования t^* [8] является одной из наиболее важных характеристик процесса отверждения, поскольку характеризует достижение некоторой критической степени превращения. Из общих положений вытекает возможность экспериментального определения точки гелеобразования как момента потери текучести реакционной системой.

Таким образом, характер изменения вязкости на стадии гелеобразования определяется, во-первых, изменением молекулярных характеристик олигомера и, во-вторых, микрофазовым расслоением системы вблизи точки релаксационного перехода, каковым является гелеобразование.

Изменение вязкости в процессе гелеобразования представляют монотонно возрастающей кривой, отражающей рост молекулярной массы вплоть до образования единой пространственной структуры, охватывающей весь объем отверждающегося материала.

Время гелеобразования определяли непосредственно в рабочем узле ротационного вискозиметра «Реотест-2» при температуре 60 °С. Эта температура была выбрана в качестве оптимальной для различных марок КФО на основании исследований [8, 9]. После определения времени гелеобразования рассчитывали константу скорости реакции отверждения смолы. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Время гелеобразования и константа скорости реакции отверждения для смол, модифицированных этилендиамином

Условное обозначение смолы	Время гелеобразования, мин	Константа скорости реакции отверждения
КФ-МТ-15	22,1	$0,32 \times 10^3$
КФ-ЭДА-0,02	23,0	$0,30 \times 10^3$
КФ-ЭДА-0,03	32,5	$0,22 \times 10^3$
КФ-ЭДА-0,04	36,3	$0,19 \times 10^3$
КФ-ЭДА-0,05	35,6	$0,20 \times 10^3$

Из представленных в табл. 2 данных видно, что модификация этилендиамином приводит к увеличению времени гелеобразования по сравнению с контролем. Так как константа скорости реакции отверждения является величиной обратной времени гелеобразования, то при модификации она уменьшается (табл. 2). Рассматривая увеличение времени гелеобразования от ко-

личества вводимого этилендиамина, можно проследить линейную корреляционную зависимость (рис. 2).

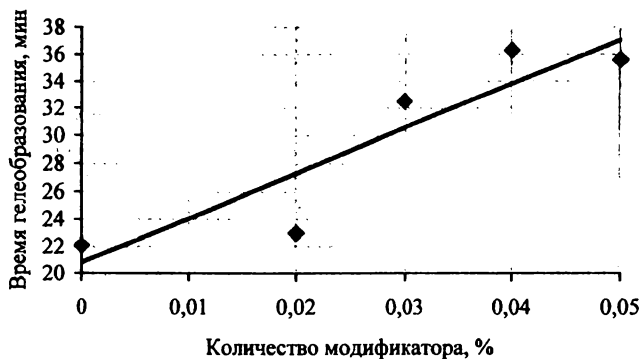


Рис. 2. Зависимость времени гелеобразования от количества этилендиамина в олигомере ($r = 0,91$)

При модификации этилендиамином в количестве 0,05 моль происходит увеличение времени гелеобразования на 61 %.

Для смол, которые применяются в производстве ДЖМ, очень важным показателем является их стабильность при хранении. В процессе хранения идет структурирование, увеличение молекулярной массы олигомера, снижение количества метилольных групп. Это косвенно подтверждается увеличением времени желатинизации и вязкости, снижением растворимости. Поэтому представляло интерес для синтезированных олигомеров изучить изменение физико-химических свойств в процессе хранения.

Для смол, модифицированных этилендиамином, было исследовано влияние продолжительности хранения с момента изготовления до 60 суток на ряд свойств, в частности: время желатинизации, радиус НМЧ, условную вязкость, массовую долю свободного формальдегида, массовую долю метилольных групп и выделение формальдегида из отвержденной смолы. Для сравнения было исследовано влияние продолжительности хранения на свойства контрольной смолы (КФ-МТ-15). Результаты представлены на рис.3 – 7.

При хранении олигомеров, модифицированных этилендиамином, наблюдалось увеличение вязкости. Очевидно, это связано с большой реакционной способностью образующихся олигомеров и углублением процесса конденсации, так как этилендиамин имеет две реакционно-способные аминогруппы. У этих смол отмечалась хорошая растворимость в воде, что обусловлено высокой концентрацией гидрофильных аминогрупп, которые в водной среде достаточно гидратированы. На 60-е сутки после изготовления

модифицированные этилендиамином олигомеры имели условную вязкость ниже, чем у контрольной смолы (рис. 3).

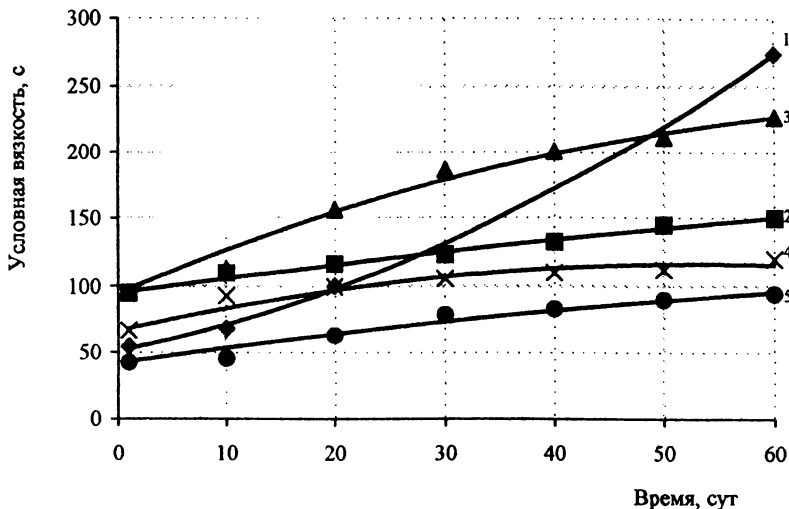


Рис. 3. Изменение условной вязкости в процессе хранения смол, модифицированных ЭДА: 1 – контрольная смола (КФ-МТ-15); 2 – смола КФ-ЭДА-0,02; 3 – смола КФ-ЭДА-0,03; 4 – смола КФ-ЭДА-0,04; 5 – смола КФ-ЭДА-0,05

При хранении модифицированных ЭДА олигомеров наблюдается постепенное увеличение времени желатинизации в процессе хранения (рис. 4). За 60 суток время желатинизации увеличилось на 8...18 % у модифицированных олигомеров (КФ-ЭДА-0,02 – 18,3 %, КФ-ЭДА-0,03 – 7,6 %, КФ-ЭДА-0,04 – 11,4 %, КФ-ЭДА-0,05 – 13,0 %), тогда как у контрольной смолы (КФ-МТ-15) этот показатель увеличился на 50,3 %. Очевидно, рост показателя «время желатинизации» обусловлен тем, что в процессе хранения происходит дальнейшая конденсация, взаимодействие amino- и амидогрупп со свободным формальдегидом. Таким образом, при хранении модифицированных олигомеров с увеличением времени желатинизации должна уменьшаться массовая доля свободного формальдегида. Это подтверждают данные, представленные на рис. 5.

В процессе хранения олигомеров наблюдалось увеличение размеров НМЧ (рис. 6). Этот процесс сопровождался существенным увеличением вязкости систем. Эти результаты подтверждают литературные данные [3] об агрегировании НМЧ со временем в результате образования водородных связей между атомами водорода и неподеленными электронными парами атомов кислорода и азота, входящих в состав частиц КФО.

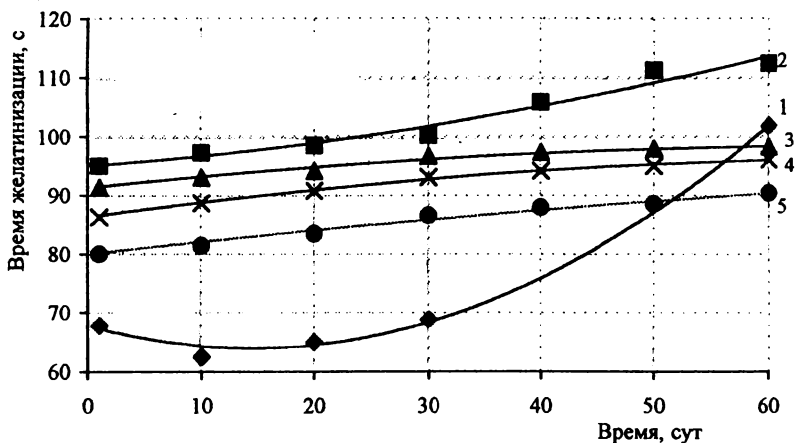


Рис. 4. Изменение времени желатинизации в процессе хранения смол, модифицированных ЭДА: 1 – контрольная смола; 2 – смола КФ-ЭДА-0,02; 3 – смола КФ-ЭДА-0,03; 4 – смола КФ-ЭДА-0,04; 5 – смола КФ-ЭДА-0,05

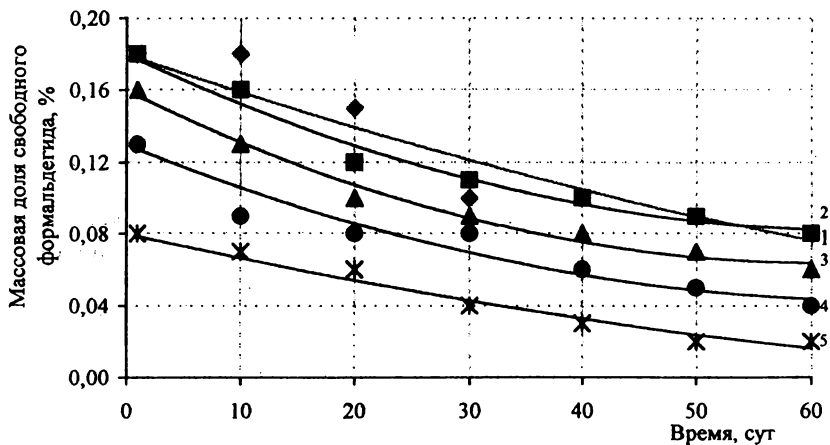


Рис. 5. Изменение массовой доли свободного формальдегида в процессе хранения смол, модифицированных ЭДА: 1 – контрольная смола; 2 – смола КФ-ЭДА-0,02; 3 – смола КФ-ЭДА-0,03; 4 – смола КФ-ЭДА-0,04; 5 – смола КФ-ЭДА-0,05

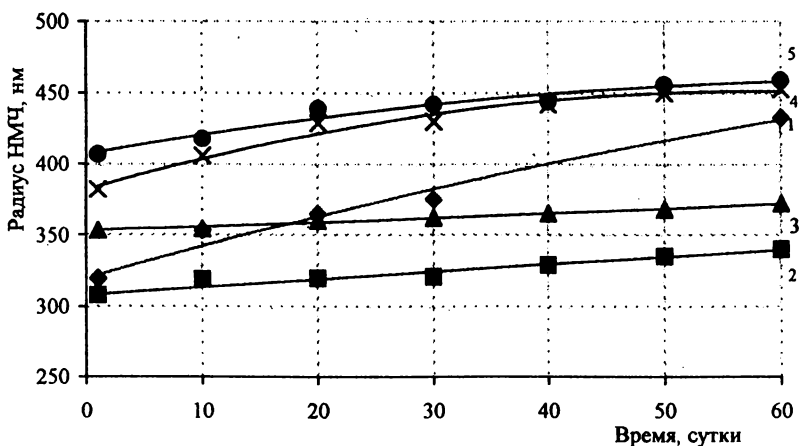


Рис. 6. Изменение радиусов надмолекулярных частиц в процессе хранения смол, модифицированных ЭДА: 1 – контрольная смола; 2 – смола КФ-ЭДА-0,02; 3 – смола КФ-ЭДА-0,03; 4 – смола КФ-ЭДА-0,04; 5– смола КФ-ЭДА-0,05

Таким образом, при хранении КАФО протекают два процесса: дополнительная поликонденсация, приводящая к уменьшению доли свободного формальдегида, и увеличение размеров НМЧ, вызванное как ростом молекулярной массы олигомера, так и межмолекулярным взаимодействием. При этом уменьшения растворимости олигомеров в воде не происходит из-за высокой концентрации гидрофильных аминогрупп, которые в водной среде достаточно гидратированы.

Одним из показателей, оценивающих токсичность как олигомеров, так и древесностружечных плит, изготовленных на их основе, является выделение формальдегида из отвержденной смолы. С увеличением времени хранения олигомеров происходило уменьшение этого показателя. Это связано с изменением структуры КАФО в процессе их хранения. После 20 суток хранения отмечалось уменьшение выделения формальдегида из отвержденной смолы на 10 – 20 % от первоначального значения.

Таким образом, проведенные исследования показали, что карбамидоформальдегидные олигомеры, модифицированные этилендиамином, при хранении могут изменять свой функциональный состав. При хранении смол происходят реакции конденсации, приводящие к увеличению условной вязкости, времени желатинизации олигомеров и радиусов НМЧ, уменьшению массовой доли свободного формальдегида и выделения формальдегида из отвержденной смолы.

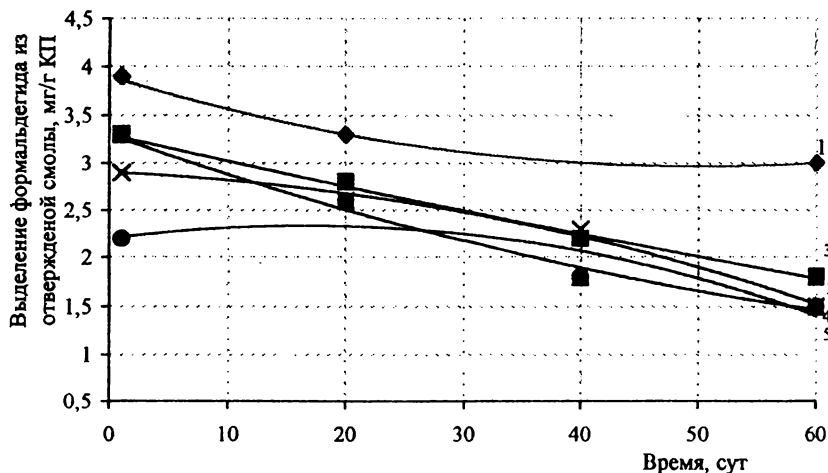


Рис. 7. Изменение выделения формальдегида из отвержденной смолы в процессе хранения смол, модифицированных ЭДА: 1 – контрольная смола, 2 – смола КФ-ЭДА-0,02; 3 – смола КФ-ЭДА-0,03; 4 – смола КФ-ЭДА-0,04; 5 – смола КФ-ЭДА-0,05

Поскольку стандартные показатели свойств КФО не характеризуют их реальную токсичность в составе ДСтП, были изготовлены и испытаны в лабораторных условиях однослойные древесностружечные плиты толщиной 16 мм. Древесностружечные плиты были получены при следующих условиях: расход смолы 12%; отвердитель – 20 %-ный раствор хлорида аммония, расход 1 %; температура прессования 160 °С; давление 2,5 МПа; время выдержки 0,5 мин/мм толщины плиты. Физико-механические свойства древесностружечных плит (ДСтП) определяли по ГОСТ 10632-88 [10], выделение формальдегида из плит по методу WKI при температуре 60 °С в течение 4 часов [11]. Средние результаты испытаний представлены в табл. 3.

Таблица 3

Токсичность и физико-механические свойства древесностружечных плит на основе карбаминоформальдегидных смол

На основе какой смолы изготовлена плита	Влажность, %	Водопоглощение, %	Разбухание по толщине, %	Предел прочности при изгибе, МПа	Выделение формальдегида по методу WKI, мг/100 г абс. сух. плиты
КФ-МТ-15	6	65	26	16,5	22
КФ-ЭДА-0,02	6	72	23	21,1	10
КФ-ЭДА-0,03	6	71	22	23,0	9
КФ-ЭДА-0,04	6	69	22	24,8	2
КФ-ЭДА-0,05	6	61	21	25,1	2

Электронный архив УГЛТУ

Рассматривая данные (табл. 3), можно увидеть, что существуют линейные корреляционные зависимости между количеством ЭДА, вводимого при синтезе олигомера, на некоторые свойства древесностружечных плит (разбухание по толщине, предел прочности при изгибе и выделение формальдегида из ДСтП) (рис. 8 – 10).

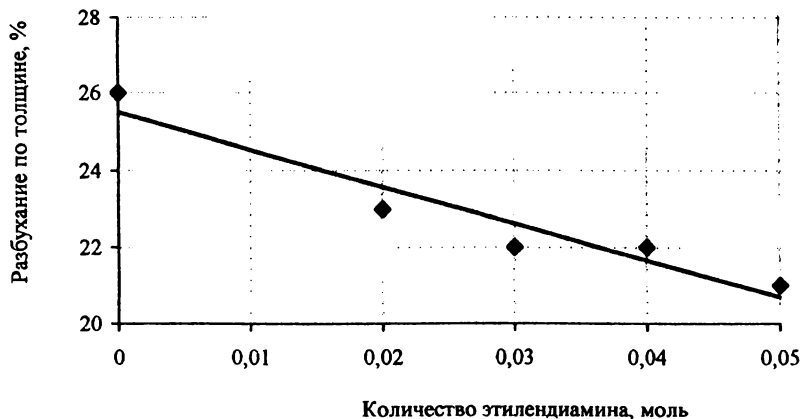


Рис. 8. Корреляционная зависимость между количеством этилендиамина, вводимого при синтезе смолы, и разбуханием плит по толщине на их основе ($r = -0,96$)

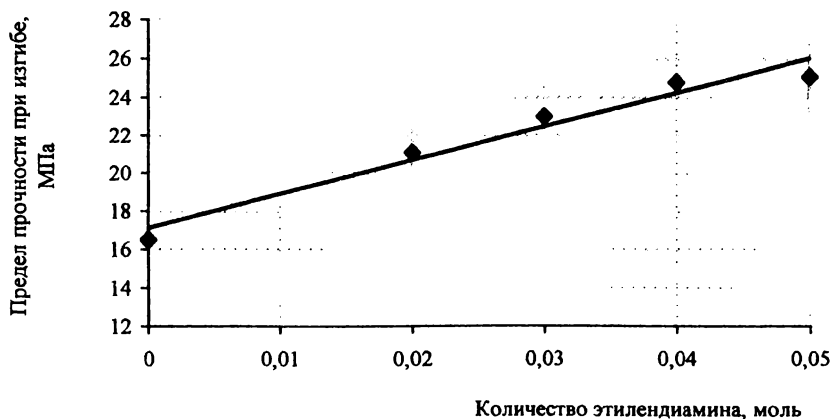


Рис. 9. Корреляционная зависимость между количеством этилендиамина, вводимого при синтезе смолы, и пределом прочности при изгибе плит на их основе ($r = 0,98$)

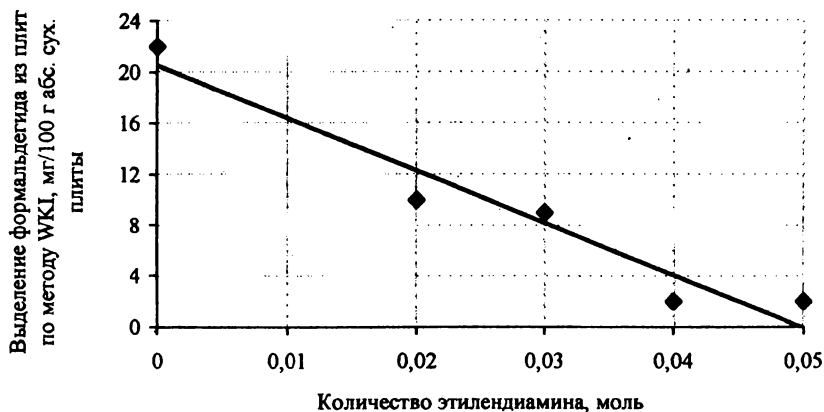


Рис. 10. Корреляционная зависимость между количеством этилендиамина, вводимого при синтезе смолы, и выделением формальдегида из плит на их основе ($r = -0,97$)

Из представленных корреляционных зависимостей видно, что при увеличении количества вводимого в процессе синтеза смолы этилендиамина происходит уменьшение разбухания по толщине и выделение формальдегида из ДСтП, при этом увеличивается предел прочности при изгибе. Выше было показано, что ДСтП на основе КФО, модифицированных этилендиамином в количестве 0,04 и 0,05 моль от п.п.к., соответствуют классу эмиссии E1. По сравнению с контролем разбухание по толщине уменьшается на 15 % для КФО, модифицированной ЭДА в количестве 0,04 моль от п.п.к. и на 19 % для КФО, модифицированной ЭДА в количестве 0,05 моль от п.п.к.; выделение формальдегида из плит уменьшается на 91 %; предел прочности при изгибе увеличивается на 50 % и 52 % соответственно.

Изменение свойств древесностружечных плит происходит связи с изменением структуры олигомеров за счет модификации их этилендиамином, появлением новых реакционных групп, способных присоединять в процессе отверждения «свободный» формальдегид.

Таким образом, в ходе проведенных исследований установлено, что изменение количества этилендиамина, вводимого при синтезе смолы на первой стадии, приводит к изменению свойств древесностружечных плит на их основе.

Исходя из вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

1. Найдены корреляционные зависимости радиусов НМЧ и времени гелеобразования от количества добавляемого этилендиамина.

2 Показано изменение свойств карбамидоформальдегидных олигомеров, модифицированных этилендиамином, в процессе их хранения. Установлено, что в процессе хранения олигомеров происходят реакции конденсации,

приводящие к увеличению радиусов НМЧ, условной вязкости и времени желатинизации, уменьшению массовой доли свободного формальдегида и выделения формальдегида из отвержденной смолы.

3. Установлено, что модификация олигомеров приводит к уменьшению выделения формальдегида из плит, т. е. к получению малотоксичных плит.

4. Показано влияние строения этилендиамина на свойства КАФО и на древесностружечные плиты на их основе.

5. Определено, что на основе олигомеров, модифицированных этилендиамином в количестве 0,04 и 0,05 моль от п.п.к. можно получить плиты класса эмиссии Е-1.

6. Найден корреляционные зависимости свойств древесностружечных плит на основе карбамидоформальдегидных смол, модифицированных этилендиамином, от количества модификатора.

Литература

1. *Торицин А.В., Балакин В.М., Рязкина Ю.С.* Малотоксичные древесностружечные плиты на основе карбамидоаминоформальдегидных смол// Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. - Екатеринбург, 1999. -С. 62-70.

2. *Торицин А.В.* и др. Синтез и исследования свойств модифицированных аминами карбамидоформальдегидных смол// Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. - Екатеринбург, 1997. - С. 64-69.

3. *Балакин В.М., Торицин А.В., Тимошенко Н.Л.* Карбамидоаминоформальдегидные смолы для производства древесностружечных плит// Деревообрабатывающая промышленность, 1998. - № 4. - С. 21–23.

4. *Балакин В.М., Литвинцев Ю.И., Торицин А.В.* Использование модифицированных карбамидоформальдегидных смол для механохимической переработки древесины// Известия вузов. Лесной журнал, 1998. - № 1. - с. 111-115.

5. *Молоткова Н.Н.* Функциональный состав олигомеров и его влияние на химическую структуру отвержденных мочевиноформальдегидных смол: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. - М., 1988. - 24 с.

6. *Коршунова Н.И.* и др. Исследование структуры карбамидоформальдегидных олигомеров и полимеров методом ИК-спектроскопии// Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. - Свердловск, 1991. - С. 46 – 51.

7. *Вишневков С.А.* и др. Изучение структуры и свойств карбамидоформальдегидных олигомеров при старении// Высокомолек. соед. 1995.- Серия А. – Т. 37. - № 1. - С. 56 – 59.

8. *Войт В.Б.* Реологические закономерности структурирования карбамидоформальдегидных олигомеров// Дис. ... канд. хим. наук. - М.: НИИПМ, 1993. - С. 122.

9. *Войт В.Б., Хусаинов Д.Ф.* Свойства ДСтП с точки зрения реокинетики отверждения карбамидоформальдегидной смолы в процессе ее старения// Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. - Екатеринбург, 1997. - С. 6 – 83.

10. ГОСТ 10632-88. Плиты древесностружечные. Методы определения физических свойств. Введ. 01.01.89 г. - М.: Изд-во стандартов, 1988.

11. *Roffael E., Melhorn Z. Methode zur Beuteilung den formaldehyde – abgabe von spanplatten// Holz. und Kunststoffe verarbeitung, 1977. - Т. 10. - P. 769–777.*

УДК 674.815-41

**В.Г. Бурындин, В.В. Глухих,
С.В. Томилова**
(Уральский государственный лесотехнический университет)

ПОЛУЧЕНИЕ КФС ЛИНЕЙНО-РАЗВЕТВЛЕННОЙ СТРУКТУРЫ С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ

В настоящей работе изучены некоторые закономерности соконденсации карбамида, формальдегида с мономерами линейного строения (диметилкарбамид, метилдипикарбамид), и установлено их влияние на функциональный состав и структуру КФО. Показано, что синтезированные таким способом КФС имеют линейно-разветвленное строение и позволяют изготавливать малотоксичные ДСтП с уровнем эмиссии формальдегида из плит менее 10 мг/100 г плиты.

Технологии химической переработки древесины в древесные композиционные материалы (ДКМ) являются высокорентабельными способами получения необходимой обществу продукции: древесных плит и пластиков, фанеры, масс древесных прессовочных, древесно-клеевых композиций и др. По прогнозам специалистов ООН, до 2010 г. в ряду различных видов ДКМ опережающими темпами будет развиваться производство древесностружечных плит (ДСтП) [1].

Увеличение объема производства и потребления листовых ДКМ требует улучшения качества синтетических связующих, используемых при их изготовлении.

В промышленном производстве ДСтП в различных странах в качестве связующих применяются в основном термореактивные синтетические олигомерные химические соединения: карбамидоформальдегидные, карбамидомеламиноформальдегидные и фенолоформальдегидные смолы. Доля карбамидоформальдегидных смол (КФС) среди всего объема используемых в производстве ДСтП синтетических смол составляет не менее 90 %. В настоящее время и в ближайшее будущее за КФС сохранится приоритет как за основным компонентом связующих для получения ДСтП.