

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.

## Электронный архив УГЛТУ

Применение КФС в производстве ДСтП придает плитам некоторые недостатки, из которых главным остается токсичность, обусловленная выделением из ДСтП формальдегида. Этот недостаток плит сдерживает рост объемов их применения, особенно в производстве мебели и в строительстве.

Установлено, что на токсичность готовых ДКМ влияет ряд факторов [2-4]: природа связующего, отвердителя и других добавок, режимы горячего прессования, влажность и породный состав древесной стружки и др.

Общепризнанным считается, что уровень выделения формальдегида из ДСтП зависит главным образом от физико-химического строения используемых КФС, которое определяется коллоидным строением КФС, физическим строением макромолекул карбамидоформальдегидных олигомеров (КФО) и их надмолекулярных образований в смоле, а также химическим строением макромолекул КФО.

Смолы, которые обеспечивают получение в традиционных условиях ДСтП определенного класса эмиссии формальдегида, принято называть смолами соответствующего класса (Е3, Е2, Е1). Смолой класса Е0 называют КФС, которая обеспечивает получение экологически безопасных ДСтП по традиционной технологии изготовления плит (без увеличения расхода смолы, применения акцепторов формальдегида, существенного изменения режимов горячего прессования и других технологических факторов).

В настоящей работе рассмотрена научная гипотеза, которая заключается в возможности получения экологически безопасных ДКМ с КФС за счет создания оптимального функционального состава смол. При оптимальном функциональном составе КФС в смоле должно находиться определенное количество метилольных групп (МГ), которые должны участвовать в процессах отверждения КФО и адгезионном взаимодействии с древесиной, обеспечивая механическую прочность ДКМ. Повышенное содержание в смоле амидных групп с подвижными атомами водорода должно увеличивать вероятность образования метиленовых групп при отверждении и участвовать в реакциях со свободным формальдегидом. Увеличение доли метиленовых групп в смоле способствует повышению адгезионного взаимодействия с древесиной.

Исходя из общих закономерностей процесса поликонденсации формирование химического строения и функционального состава готовых КФС, их молекулярная масса должна определяться содержанием и соотношением моно-мерных продуктов, образующихся на первой стадии синтеза КФО. Это согласуется с предположением R.M. Rampon [5], что на щелочной стадии конденсации карбамида и формальдегида имеется больше возможностей в изменении структуры КФО, чем на кислой стадии, но не подтверждено экспериментально.

Целью настоящей работы является установление некоторых закономерностей взаимосвязи функционального состава линейно-разветвленных

КФС, полученных путем соконденсации карбамида, формальдегида и линейными производными карбамида (метилендикарбамид, диметилкарбамид), с их свойствами на примере изготовления ДСтП.

КФС получали приготовлением конденсационного раствора, содержащего карбамид, формалин и сомономер, с последующей поликонденсацией с переменной рН. Начальное мольное соотношение формальдегид:карбамид равно 1,95-1,97. В качестве регулятора рН использовали едкий натр и бензолсульфокислоту. Глубину степени конденсации регулировали по величине «водного числа», которое представляет собой объемное отношение вода:смола ( $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), при котором происходит помутнение раствора. Общее мольное соотношение формальдегид:карбамид равно 1,1. При синтезе КФС с использованием производных карбамида линейного строения на стадии щелочной конденсации в качестве регулятора степени поликонденсации и молекулярной массы вводился этиленгликоль в количестве 0,004 моль/моль карбамида.

Синтез метилендикарбамида ( $\text{NH}_2\text{-CO-NH-CH}_2\text{-NH-CO-NH}_2$ ) осуществлен по методике [6]. Структура соединения подтверждена спектрами ЯМР<sup>1</sup>H и ИК-спектроскопии [7, 8].

Получаемый продукт (МДК) представляет собой бесцветный кристаллический порошок, растворимый в воде. Физические свойства метилендикарбамида следующие: температура плавления 174-222 °С, плохо растворяется в холодной воде (1 : 10), легко при нагревании до 30–40 °С.

Синтез диметилкарбамида ( $\text{HO-CH}_2\text{-NH-CO-NH-CH}_2\text{OH}$ ) проведен по методике [6]. Структура соединения подтверждена спектрами ЯМР<sup>1</sup>H и ИК-спектроскопии [7, 8].

Получаемый продукт (ДМК) представляет собой бесцветные призматические кристаллы. Физические свойства ДМК следующие: температура плавления 115-120 °С, легко растворяется в холодной воде, в теплом метиловом и этиловом спирте.

### **Изучение свойств КФС, полученных соконденсацией карбамида и формальдегида с метилендикарбамидом**

Для выявления возможности использования метилендикарбамида в качестве сомономера карбамида и формальдегида и изучения влияния его количества на свойства смол и ДСтП были синтезированы КФС с добавлением МДК в количестве до 5 мас. ч./100 мас. ч. карбамида.

Смолы, полученные соконденсацией карбамида, формальдегида и метилендикарбамида, условно обозначены КФС-МДК. Результаты исследования структуры и физико-химических свойств КФС-МДК представлены на рис. 1, 2 и в табл. 1, 2.

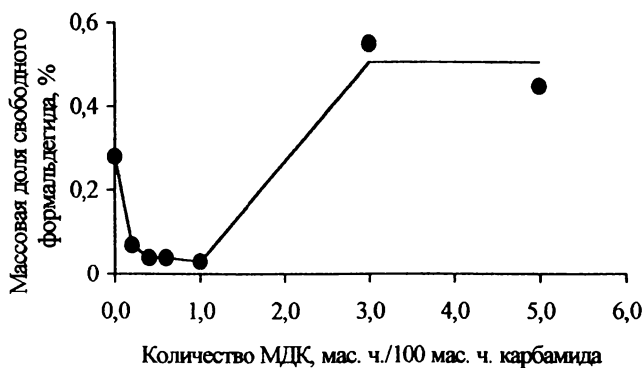


Рис. 1. Зависимость изменения массовой доли свободного формальдегида в КФС от количества метилنديкарбамида

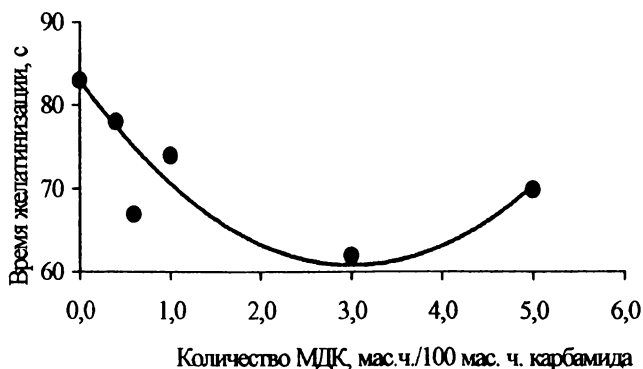


Рис. 2. Зависимость изменения времени желатинизации КФС при 100 °С от количества метилنديкарбамида ( $R = 0,77$ )

Результаты ЯМР  $^1\text{H}$  и ИК-спектроскопии смол КФС-МДК свидетельствуют о содержании в их составе следующих реакционноспособных групп и группировок: карбонильных, метоксильных, метилольных, метилольных производных карбамида, первичных и вторичных амидных, амидометиленовых и метилэндфирных.

Анализ спектров показал отсутствие в структуре КФС-МДК циклических группировок, что позволяет судить об их линейно-разветвленном строении. Результаты свидетельствуют, что содержание метилольных групп в КФС в зависимости от количества вводимого МДК носит колебательный характер; зависимость содержания монометилолкарбамида и третичного

# Электронный архив УГЛТУ

азота имеет экстремум при количестве добавки, равном 3 мас. ч./100 мас. ч. карбамида.

По данным ЯМР<sup>1</sup>H (табл. 1), в КФС-МДК с увеличением количества метилендикарбамида от 1 до 5 мас. ч./100 мас. ч. карбамида наблюдается значительное увеличение содержания первичных и вторичных амидных групп и амидометиленовых группировок. Также возрастает мольный избыток первичных и вторичных амидных групп по отношению к метилольным.

Эти результаты свидетельствуют об обогащении структуры КФС метиленовыми группировками при увеличении количества вводимого МДК.

Таблица 1  
Содержание функциональных группировок в КФС-МДК по данным ЯМР<sup>1</sup>H

Условное обозначение образца олигомера	Содержание функциональных группировок и соединений в олигомерах, моль/кг сух. ост. см.						Содержание циклов, %	
	-CH <sub>2</sub> OH	-OCH <sub>3</sub>	=NH	-NH <sub>2</sub>	=N-CH <sub>2</sub> -	ПА+ВА МГ		
КФС-МДК-1	4,14	0,53	7,61	7,77	7,61	15,38	3,71	0
КФС-МДК-5	6,78	0,84	12,76	16,27	13,22	29,03	4,28	0

При соконденсации карбамида и формальдегида с метилендикарбамидом происходит снижение содержания массовой доли свободного формальдегида в случае введения МДК в количестве до 1 мас. ч./100 мас. ч. карбамида, при большем количестве добавки значение этого показателя увеличивается. Отмечается снижение времени желатинизации КФС при 100 °С, особенно при количестве МДК, равном 3 мас. ч./100 мас. ч. карбамида. Смешиваемость смол с водой при введении сомономера снижается по сравнению с контрольным образцом (табл. 2).

Таблица 2

Предельная смешиваемость воды с КФС-МДК, при которой наблюдается коагуляция, по объему

Без МДК	Количество МДК при синтезе КФС, мас. ч./100 мас. ч. карбамида					
	0,2	0,4	0,6	1,0	3,0	5,0
4	2	2	3	2	3	2

Как свидетельствуют полученные результаты, соконденсацией карбамида и формальдегида с метилендикарбамидом можно получать КФС, удовлетворяющие по своим свойствам технологическим требованиям для использования их в производстве ДСтП.

Для изучения свойств ДСтП синтезированные КФС-МДК были использованы в качестве связующих.

Анализ свойств плит (рис. 3, 4), проведенный после статистической обработки результатов эксперимента и сравнения нескольких средних, пока-

зал снижение токсичности плит с введением сомономера, при этом наиболее рациональным количеством МДК считаем 1 мас. ч./100 мас. ч. карбамида.

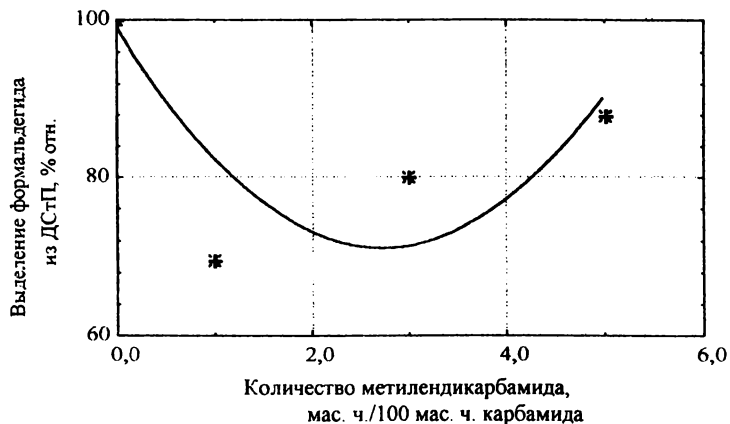


Рис. 3. Зависимость выделения формальдегида из ДСтП от количества метилنديкарбамида в составе КФС ( $R=0,61$ )

Добавление больших количеств МДК (3-5 мас. ч./100 мас. ч. карбамида) при синтезе, как показали результаты, приводит в равной степени к меньшему снижению токсичности ДСтП по сравнению с контрольным образцом.

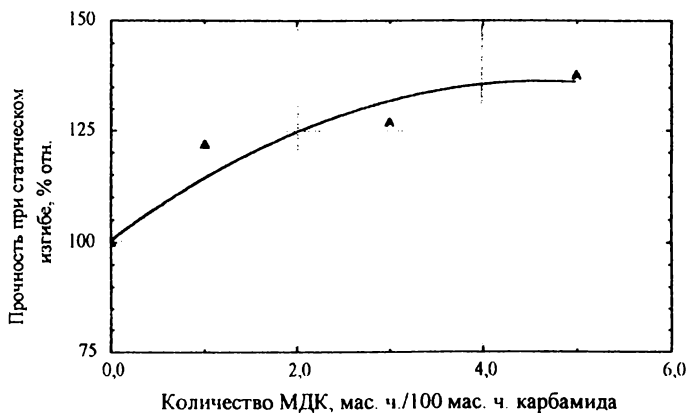


Рис. 4. Зависимость предела прочности ДСтП при статическом изгибе от количества метилنديкарбамида в составе КФС ( $R=0,91$ )

Введение в состав олигомера метиленовых группировок более 3 мас. ч./100 мас. ч. карбамида способствует повышению прочности ДСтП. Водопоглощение и разбухание плит по толщине за 24 часа остаются на уровне контрольного образца.

Результаты показывают, что установленное рациональное количество метилендикарбамида при синтезе КФС позволяет снизить выделение формальдегида из ДСтП на 35% с сохранением прочностных показателей контрольного образца.

Однако соконденсацией карбамида, формальдегида с метилендикарбамидом удалось получить КФС только класса токсичности Е1.

## Изучение возможности получения КФС соконденсацией карбамида и формальдегида с диметилкарбамидом

Для выявления возможности использования диметилкарбамида в качестве сомономера карбамида и формальдегида и изучения влияния его количества на свойства смол и ДСтП были синтезированы КФС с добавлением ДМК в количестве до 5 мас. ч./100 мас. ч. карбамида. Введение больших количеств ДМК, в частности 7 мас. ч./100 мас. ч. карбамида, приводит к выпадению осадка на стадии синтеза и в дальнейшем не рассматривалось.

Смолы, полученные соконденсацией карбамида, формальдегида и диметилкарбамида, условно обозначены КФС-ДМК. Результаты исследования структуры и физико-химических свойств КФС-ДМК представлены на рис.5, 6 и в табл. 3.

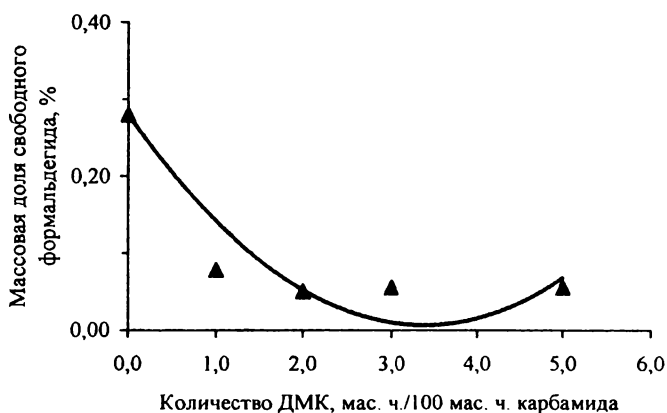


Рис. 5. Зависимость изменения массовой доли свободного формальдегида в КФС от количества ДМК ( $R = 0,85$ ).

По данным ИК-спектроскопии, образцы КФС-ДМК содержат в своем составе те же реакционноспособные группировки, что и КФС-МДК. Увели-

чение количества вводимого ДМК при синтезе смолы не изменяет функциональный состав КФС по содержанию метилольных групп, третичного азота и монометилолкарбамида. В составе КФС-ДМК отсутствуют циклические группировки, что позволяет судить о линейно-разветвленном строении полученных смол.

Таблица 3

Предельная смешиваемость воды с КФС-ДМК, при которой наблюдается коагуляция, по объему

Без ДМК	Количество ДМК при синтезе КФС, мас.ч./100 мас.ч. карбамида			
	1,0	2,0	3,0	5,0
4	3	2	3	3

Добавление диметилолкарбамида при синтезе КФС позволяет снизить массовую долю свободного формальдегида в смолах пропорционально увеличению количества сомономера (см. рис. 5). Наблюдается тенденция к снижению времени желатинизации при 100 °С, аналогичная соконденсации карбамида и формальдегида с МДК на этой стадии (рис. 6). КФС-ДМК, подобно КФС-МДК, имеют более низкую смешиваемость по сравнению с контрольным образцом (табл. 3).

Результаты исследования свидетельствуют о возможности получения соконденсацией карбамида, формальдегида и диметилолкарбамида карбамидных смол, удовлетворяющих по своим свойствам технологическим требованиям для изготовления ДСтП.

Для изучения возможности изготовления ДСтП класса Е0 синтезированные КФС-ДМК были использованы в качестве связующих.

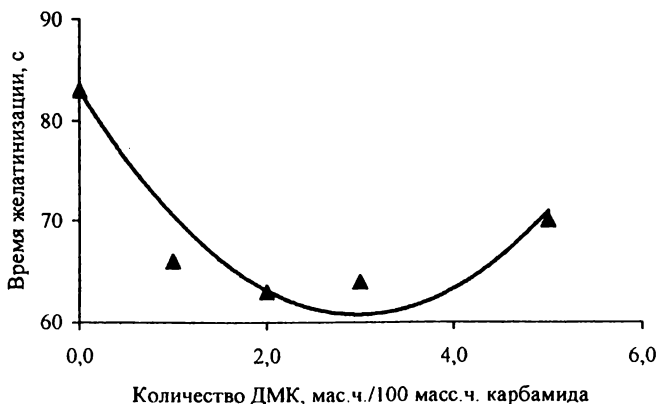


Рис. 6. Зависимость изменения времени желатинизации смолы при 100 °С от количества ДМК ( $R = 0,87$ )



# Электронный архив УГЛТУ

Анализ свойств плит (рис. 7, 8), проведенный после статистической обработки результатов эксперимента и сравнения нескольких средних, показал, что введение ДМК в количестве от 1 до 5 мас. ч./100 мас. ч. карбамида позволяет достигнуть большего снижения токсичности ДСтП по сравнению с модификацией МДК (рис. 7).

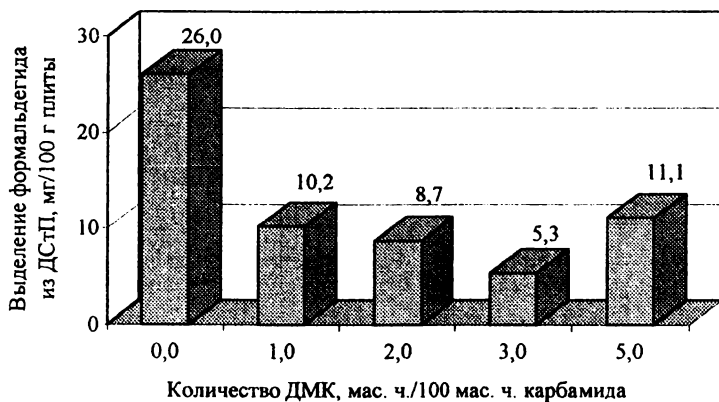


Рис. 7. Зависимость выделения формальдегида из ДСтП от количества диметилкарбамида в составе КФС

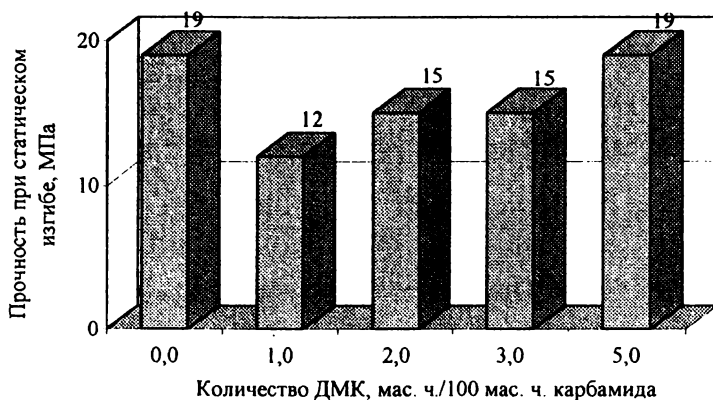


Рис. 8. Зависимость прочности ДСтП при статическом изгибе от количества диметилкарбамида в составе КФС

Однако прочность таких плит (рис. 8) при малых количествах ДМК ниже, а при количестве 5 мас. ч./ 100 мас. ч. карбамида – на уровне контрольной плиты. Считаем, что снижение прочности связано с типом вводимого сомономера, не имеющего в своем составе более прочных метиленовых связей. Водопоглощение и разбухание плит по толщине за 24 часа не изменяется по сравнению с контрольным образцом.

В ходе исследований установлено, что соконденсацией карбамида и формальдегида с диметилкарбамидом удается получать смолы класса токсичности Е1.

Изучение возможности получения КФС класса Е0 соконденсацией карбамида и формальдегида с линейными производными карбамида показало неэффективность использования метилендикарбамида или диметилкарбамида в качестве сомономеров.

### Литература

1. *Бекетов В.Д.* Тенденции и прогнозы развития производства листовых древесных материалов// Плиты и фанера. Обзорн. информ. - М.: ВНИПИЭИлеспром, 1990. - Вып. 7. - 64 с.
2. *Эльберт А.А.* Химическая технология древесностружечных плит. - М.: Лесн. пром-сть, 1984. - 224 с.
3. *Щедро Д.А.* Химические процессы при прессовании ДСтП и влияние их на выделение формальдегида// Плиты и фанера. Обзорн. информ. - М.: ВНИПИЭИлеспром, 1988. - Вып. 2. - 48 с.
4. *Роффэль Э.* Выделение формальдегида из древесностружечных плит. - М.: Экология, 1991. - 224 с.
5. The chemical structure of UF resins / *R.M. Rammon, W.E. Jonhs, J. Magnuson, A.K. Dunker* // *J. Adhes.*, 1986. - V. 19. - P. 115-135.
6. *Duclairoir C., Brial J. C.* Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire des Polycondensats Urée-Formol// *J. Appl. Polymer. Sci.*, 1976. - V.20, - P.1371-88.
7. *Myers G.E.* Investigation of Urea-Formaldehyde polymer cure by infrared // *J. Appl. Polym. Sci.* 1981. - V.26. - №3. - P.747-764.
8. Изучение строения мочевиноформальдегидных смол методом ЯМР<sup>1</sup>H / *И.Я.Слюим, С.Г.Алексеева, Я.Г.Урман* и др.// Высокомолек. соед. Сер. А, 1978. - Т. 20. - № 6. - С.1418-1426.