

УДК 678.652.004.4

*В. В. ГЛУХИХ, В. Г. БУРЫНДИН, Н. И. КОРШУНОВА,
В. Б. ВОЙТ, В. М. БАЛАКИН*

Глухих Виктор Владимирович родился в 1949 г., окончил в 1972 г. Уральский политехнический институт, доктор технических наук, заведующий кафедрой технологии переработки пластических масс Уральской государственной лесотехнической академии. Имеет 92 научных труда в области изучения структуры и свойств композиционных материалов с карбамидными связующими.



Бурындин Виктор Гаврилович родился в 1951 г., окончил в 1973 г. Уральский политехнический институт, кандидат химических наук, доцент кафедры технологии переработки пластических масс Уральской государственной лесотехнической академии. Имеет 52 научных труда в области изучения структуры и свойств карбамидных олигомеров и полимеров.



Коршунова Иина Ивановна родилась в 1940 г., окончила в 1963 г. Уральский лесотехнический институт, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии переработки пластических масс Уральской государственной лесотехнической академии. Имеет 53 научных труда в области изучения структуры и свойств карбамидных олигомеров и полимеров.



Войт Вероника Борисовна родилась в 1964 г., окончила в 1986 г. Уральский государственный университет, кандидат химических наук, ассистент кафедры технологии переработки пластических масс Уральской государственной лесотехнической академии. Имеет 13 научных трудов в области изучения проблем отверждения карбаминоформальдегидных смол.





Балакин Вячеслав Михайлович родился в 1940 г., окончил в 1963 г. Уральский политехнический институт, кандидат химических наук, доцент кафедры технологии переработки пластических масс Уральской государственной лесотехнической академии. Имеет 250 научных трудов в области изучения структуры и свойств композиционных материалов с карбамидными связующими.

ИЗМЕНЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО СОСТАВА И СВОЙСТВ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ ПРИ ХРАНЕНИИ

Установлено, что карбамидоформальдегидные смолы при хранении могут значительно изменять функциональный состав, что необходимо учитывать в производстве древесностружечных плит.

It has been stated that when being stored carbamideformaldehyde resins can significantly change their composition which is to be taken into consideration in particleboard manufacture.

Для большинства марок карбамидоформальдегидных смол (КФС), используемых в производстве древесных плит, гарантийный срок хранения не превышает двух месяцев. Известно, что КФС значительно изменяют свои свойства и за более короткий промежуток времени. В условиях нестабильной работы промышленных предприятий необходимо знать о поведении КФС при их длительном хранении, в том числе за пределами гарантийных сроков. Причины нестабильности КФС еще мало изучены. По мнению немецких ученых [10], особенно важно исследовать стабильность при хранении смол, полученных при пониженном общем мольном избытке формальдегида к карбамиду ($\Phi : K$).

Цель данной работы – изучить изменение функционального состава, физико-химических и технологических свойств КФС при их хранении и влияние этих изменений на свойства древесностружечных плит (ДСтП).

Для исследования были взяты промышленные образцы смол производственного кооператива «Полимер» (г. Нижний Тагил), полученные по непрерывной жидкофазной технологии с $\Phi : K = 1,51$ (образец 1) и $\Phi : K = 1,18$ (образец 2), которые хранились в комнатных условиях при температуре $(18 \pm 3)^\circ\text{C}$. Различие в соотношении $\Phi : K$ у этих образцов обеспечивалось добавкой второй порции карбамида на

стадии доконденсации по технологии синтеза смолы марки КФ-МТ-15. Кроме того, исследовали образцы смол марок КФ-0 ($\Phi : K = 1,30$) и КФ-0,15 ($\Phi : K = 1,2$), произведенных на Тавдинском фенольном комбинате периодическим способом. Средние арифметические значения результатов определения показателей физико-химических свойств КФС (при двух повторных измерениях) приведены в табл. 1, 2, аналогичные показатели лабораторных образцов однослойных ДСтП толщиной 16 мм (изготовлены по традиционному технологическому режиму [4]) из нефракционированной стружки (получена на станках ДС-7 из смеси древесины лиственных и хвойных пород в равном соотношении) – в табл. 3. С каждым образцом смолы изготавливали по два образца ДСтП. Результаты определения функционального состава КФС методом ИК-спектроскопии [3] с учетом содержания азота в смолах по Кьельдалю [1] представлены на рис. 1 и в табл. 2.

Таблица 1

Изменение показателей физико-химических свойств КФС [2] в процессе хранения (образец 1 – числитель, 2 – знаменатель)

Показатель	Значение показателя при продолжительности хранения, нед.				
	1	9	12	14	16
Массовая доля, %:					
	сухого остатка	$\frac{69}{73}$	$\frac{70}{73}$	$\frac{68}{69}$	$\frac{68}{68}$
свободного формальдегида	$\frac{0,26}{0,15}$	$\frac{0,24}{0,14}$	$\frac{0,26}{0,18}$	$\frac{0,33}{0,19}$	$\frac{0,11}{0,10}$
	Условная вязкость по ВЗ-4, с	$\frac{65}{51}$	$\frac{75}{75}$	$\frac{66}{72}$	$\frac{69}{90}$
рН	$\frac{9,1}{8,0}$	$\frac{8,7}{7,6}$	–	–	–
	Продолжительность желатинизации при температуре 100 °С, с	$\frac{60}{70}$	$\frac{57}{75}$	$\frac{62}{69}$	$\frac{118}{133}$

Анализ полученных результатов показал, что снижение соотношения $\Phi : K$ в КФС за счет увеличения количества карбамида, вводимого при синтезе смол на стадии доконденсации, ухудшает их стабильность при длительном хранении. В течение гарантийного срока хранения (45 сут) образец 2 удовлетворяет всем требованиям ТУ 6-06-12 – 88. Однако через 14 нед. после изготовления смолы значительно ухудшаются вязкость и продолжительность желатинизации при температуре 100 °С по ГОСТ 14231 – 88. Заметно снижается последний показатель и у образца 1 и смол КФ-0 и КФ-0,15.

Данные табл. 1, 2 и рис. 1 свидетельствуют о том, что при хранении КФС динамика изменения содержания основных функциональных групп различна.

Таблица 2

Изменение показателей физико-химических свойств образцов КФ-0
(числитель) и КФ-0,15 (знаменатель) в процессе хранения

Показатель	Значение показателя при продолжительности хранения, нед.		
	0,5...1,5	4,5	10,0...10,5
Массовая доля, %:			
сухого остатка	$\frac{64}{56}$	$\frac{63}{55}$	$\frac{64}{57}$
свободного формальдегида	$\frac{0,35}{0,24}$	$\frac{0,20}{0,15}$	$\frac{0,20}{0,15}$
Условная вязкость по ВЗ-4, с	$\frac{43}{34}$	$\frac{52}{37}$	$\frac{63}{36}$
pH	$\frac{8,5}{8,0}$	—	$\frac{8,0}{7,3}$
Продолжительность желатинизации при температуре 100 °С, с	$\frac{36}{44}$	$\frac{60}{72}$	$\frac{58}{64}$
Массовая доля метилольных групп, %	$\frac{13,4}{15,6}$	$\frac{13,5}{8,5}$	$\frac{12,3}{8,0}$
Функциональный состав по данным ИК-спектроскопии, %:			
метилольные группы	$\frac{15,7}{13,4}$	$\frac{13,9}{12,0}$	$\frac{14,6}{14,0}$
третичный азот	$\frac{11,2}{15,0}$	$\frac{10,5}{9,5}$	$\frac{8,5}{9,5}$

Таблица 3

Изменение показателей физико-механических свойств ДСтП в процессе хранения образцов смолы (образец 1 – числитель, 2 – знаменатель)

Показатель	Значение показателя при продолжительности хранения, нед.				
	1	9	12	14	16
Плотность, кг/м ³	$\frac{751}{730}$	$\frac{733}{751}$	$\frac{761}{780}$	$\frac{684}{681}$	$\frac{711}{697}$
Предел прочности, МПа:					
при изгибе	$\frac{33}{30}$	$\frac{33}{32}$	$\frac{33}{30}$	$\frac{47}{39}$	$\frac{40}{30}$
при растяжении перпендикулярно пласти плиты	$\frac{1,61}{1,69}$	$\frac{1,17}{1,06}$	—	—	—
Разбухание по толщине за 24 ч, %	$\frac{17}{23}$	$\frac{19}{24}$	$\frac{17}{23}$	$\frac{29}{32}$	$\frac{13}{50}$
Водопоглощение за 24 ч, %	$\frac{62}{67}$	$\frac{53}{56}$	$\frac{62}{67}$	$\frac{89}{81}$	$\frac{70}{62}$

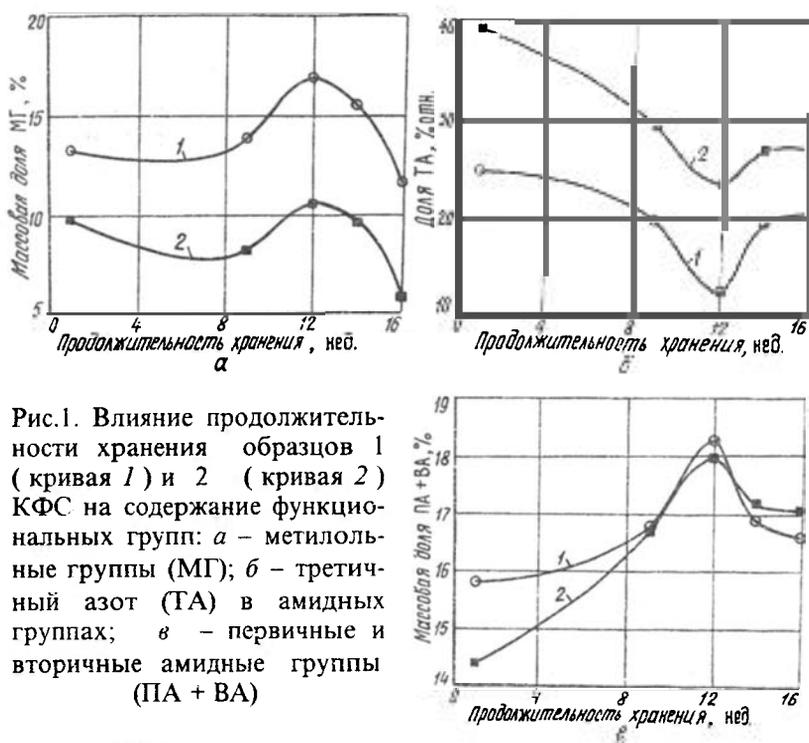
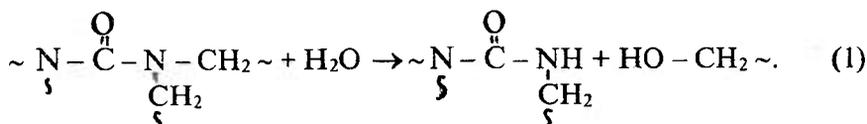


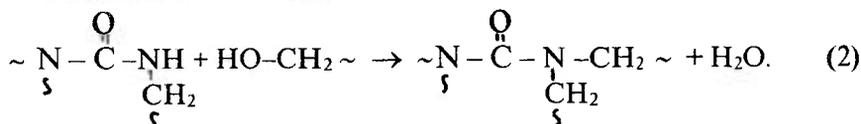
Рис.1. Влияние продолжительности хранения образцов 1 (кривая 1) и 2 (кривая 2) КФС на содержание функциональных групп: а – метилольные группы (МГ); б – третичный азот (ТА) в амидных группах; в – первичные и вторичные амидные группы (ПА + ВА)

Учитывая, что содержание свободного формальдегида в КФС практически не изменяется при хранении до 16 нед. (см. табл. 1), можно считать, что колебательный характер изменения содержания метилольных (рис. 1, а) и амидных групп (рис. 1, а, б) в смолах обусловлен соотношением скоростей реакций гидролиза и конденсации [3].

Падение концентрации третичных амидных групп и рост концентрации метилольных групп в КФС при хранении смол до 12 нед. можно объяснить преобладанием реакций гидролиза [10]:



После 12 нед. хранения в смолах, вероятно, преобладают реакции конденсации, в том числе реакции [2]:



Это приводит к росту в КФС доли третичных амидных групп, уменьшению доли метилольных групп и увеличению сухого остатка смол (табл. 1). Измерения, выполненные по методике [8], показывают,

что при длительном хранении смол количество сухого остатка возрастает на 10 ... 15 %.

Колебательный характер изменения свойств при хранении наблюдается у смол, полученных периодическим способом (табл. 2), что свидетельствует о неоднородности протекающих при старении процессов, об одновременно и последовательно происходящих процессах поликонденсации и деструкции.

Несмотря на значительное различие в содержании общего азота в образцах 1 и 2 (соответственно 21,02 и 23,71 %), через 9 нед. хранения доля первичных и вторичных амидных групп (ПА + ВА) у них становится примерно одинаковой (рис. 1, в).

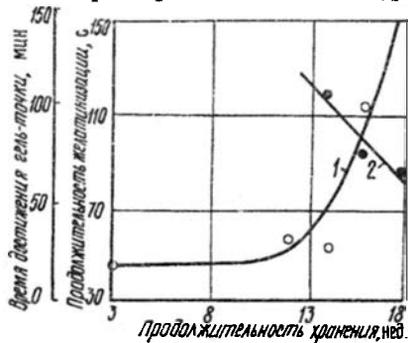


Рис.2. Изменение продолжительности желатинизации (кривая 1) и времени достижения гелевой точки (кривая 2) в процессе хранения образца 2

Поэтому можно считать, что при длительном хранении на скорость отверждения этих образцов КФС заметное влияние оказывает только содержание метилольных групп. Подтверждением этому могут служить данные о продолжительности желатинизации при температуре 100 °С и времени достижения точки гелеобразования при 60 °С смол с добавкой 1 % хлористого аммония (рис. 2, табл. 2). При этом обращает на себя внимание тот факт, что с увеличением продолжительности хранения смолы значительно возрастает продолжительность желатинизации при одновременном снижении времени достижения гелевой точки. Если сравнить функциональный состав и продолжительность желатинизации каждой КФС в разные сроки хранения, то можно отметить следующее. Образец 1 через 14 нед. хранения, имея большее содержание свободного формальдегида, метилольных групп, а также первичных и вторичных амидных групп, по сравнению со «свежей» смолой (через 1 нед. хранения), желатинизируется при температуре 100 °С вдвое медленнее. Аналогичная картина наблюдается и для образца 2. Такая зависимость, скорее всего, связана с тем, что продолжительность желатинизации – собирательный показатель, являющийся комплексом физико-химических процессов, которые протекают параллельно. Поэтому трудно выделить конкретный процесс, ответственный за его увеличение. С этой точки зрения для анализа скорости протекания процесса отверждения разумнее использовать время гелеобразования, которое отвечает моменту образования единой пространственной структуры в отверждающемся материале [9]. С увеличением срока хранения смолы время

гелесбраования падает, что соответствует ускорению процесса отверждения [6]. Это хорошо согласуется с данными об изменении функционального состава и увеличении концентрации и размеров коллоидных частиц от сроков хранения КФС [7].

Оценивая полученные нами результаты, а также данные других исследователей [10], можно полагать, что не только химическое, но и физическое строение КФС влияет на свойства смол.

Процесс старения сопровождается увеличением молекулярной массы, размеров надмолекулярных образований и полидисперсности системы.

Влияние старения КФС на физико-механические свойства ДСтП проявляется также за пределами гарантийного срока хранения смол (табл. 3). Этому влиянию подвержены только показатели предела прочности ДСтП при растяжении перпендикулярно пласти плиты и разбухания плит по толщине (для смолы с низким значением $\Phi : K$). Это еще одно свидетельство [10] того, что данные показатели свойств ДСтП наиболее чувствительны к химическому строению КФС.

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что карбамидоформальдегидные смолы при хранении могут значительно изменять свой функциональный состав и это необходимо учитывать при оценке влияния КФС на технологию получения и свойства древесных композиционных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Анализ конденсационных полимеров / Л.С. Калинина, М.А. Моторина, Н.И. Никитина, Н.А. Хачапуридзе. - М.: Химия, 1984. - 296 с. [2]. ГОСТ 14231 - 88. Смолы карбамидоформальдегидные. Технические условия. - Введ. 01.07.89. - М.: Изд-во стандартов, 1988. - 22 с. [3]. Изучение процесса отверждения промышленных образцов карбамидоформальдегидных олигомеров методом ИК-спектроскопии / Н.И. Коршунова, В.В. Глухих, С.А. Орлов, В.М. Балакин // Лесн. журн. - 1992. - № 3. - С. 97-101. - (Изв. высш. учеб. заведений). [4]. Исследование влияния фенолов на свойства мочевиноформальдегидных олигомеров и древесностружечных плит / В.М. Балакин, В.В. Глухих, Ю.Ю. Горбунова и др. // Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. науч. тр. - Свердловск: Изд-во УПИ, 1986. - С. 98-106. [5]. Пшеницына В.П., Молоткова Н.Н., Шабаташ А.Н. О колебании концентрации метильных групп при отверждении мочевиноформальдегидных олигомеров // Высокомолекул. соединения. - 1986. - Т. 28, № 6. - С. 403-405. [6]. Реологические характеристики отверждающихся меламинаформальдегидных смол / С.Г. Куличихин, З.Д. Абенова, Н.И. Баштан и др. // Высокомолекул. соединения. - 1989. - Т. 31, № 11. - С. 2372-2377. [7]. Структура и свойства карбамидоформальдегидных смол в процессе их старения / С.А. Вшивков, В.М. Балакин, Н.И. Коршунова и др. // Высокомолекул. соединения. - 1995. - Т. 37, № 1. - С. 56-59. [8]. Christensen G. Analysis of functional groups in amino resin // Progr. Org. Coat. - 1980. - 8. - P. 211-239. [9]. Macosko G.W. Rheological changes during crosslinking // Brit. Polymer Y. - 1985. - 17, N 2. - P. 239-245. [10]. Schriever E., Roffael E. Veränderung von Formaldehydarmen UF-Harzen bei der Alterung // Adhasion. - 1988. - 32, N 5. - S. 19-24.