

Т. В. Соловьева, профессор; Э. Т. Крутько, профессор; И. Н. Прокопчук, студент

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

The paper is devoted to the chemical modification of industrially produced carbamidoformaldehyde resins, including the ones enterprised in Republic of Belarus. We have studied the possibility of using modifier containing solution of oligoamidoacid (PAMA) in dimethylformamide and diphenylmethan-bis-maleinimide as a complex setting agent for composites with carbamidoformaldehyde oligomers. Results show that the investigated composition of the modifier demonstrates activity increase in comparison with ammonium chloride. Evidently, it is conditioned by polyfunctionality of the modifier: large quantity of carboxyl groups in PAMA, imide cycles and double bonds in diphenylmethan-bis-maleinimide. Probably, the more thick meshed spatial structure is formulated when using the above-mentioned composition, what leads to the binder's adhesion and thermal properties improvement. The results can be applied in technology of woodchip boards and wooden fibreboards.

Введение. Материалы, полученные на основе карбамидоформальдегидных и фенолоформальдегидных олигомеров, нашли широкое применение в различных отраслях народного хозяйства [1]. Это обусловлено низкой стоимостью исходного сырья, его доступностью, простотой технологического процесса получения и переработки в изделия.

Одним из важнейших свойств при использовании данных олигомеров является их адгезионная прочность. Адгезионное взаимодействие обеспечивает способность жестких сетчатых полимеров к большим обратимым деформациям в адгезированном состоянии, в несколько раз превосходящим их разрывные деформации в свободном соединении. Кроме того, адгезионное взаимодействие с полимером оказывает влияние на состояние поверхности подложки и на ее деформационно-прочностные свойства. Межфазные молекулярные силы определяют кинетику релаксационных процессов, что в конечном итоге определяет долговечность адгезивных соединений. Разумеется, проблемы прочности адгезионных соединений не исчерпываются вопросом о межфазных молекулярных силах. Адгезионная прочность зависит от многих факторов: от наличия полярных групп, вязкости олигомеров, надмолекулярной структуры молекулы олигомера, также следует учитывать возможность каталитических реакций. Материал подложки, который определяет структурные особенности покрытий, оказывает заметное влияние на адгезионные свойства олигомера.

Отвердителями карбамидоформальдегидных олигомеров (КФО) служат вещества, снижающие рН водного раствора смолы. Для отверждения на холоду используют, как правило, органические и минеральные кислоты. Для отверждения при нагревании также могут применяться органические кислоты, однако чаще применяются кислые соли, которые снижают рН за счет гидролиза в водной среде, характерного для карбамидоформальдегидных оли-

гомеров и взаимодействия со свободным и слабосвязанным формальдегидом с выделением свободной кислоты. Применяют соли аммония (хлорид аммония), являющиеся более мягкими отвердителями, чем минеральные кислоты.

Цель настоящей работы – химическая модификация карбамидоформальдегидных смол (КФС) для создания защитных покрытий и клеевых составов с улучшенными эксплуатационными характеристиками и повышенной термостабильностью.

Экспериментальная часть. В качестве основного объекта исследования использована карбамидоформальдегидная смола марки КФ-НФП (ТУ 13-5747575-14-14-89), которая представляет собой продукт поликонденсации карбамида и формальдегида в присутствии кислых и щелочных катализаторов (табл. 1).

Таблица 1
Свойства карбамидоформальдегидной смолы марки КФ-НФП

Показатель	Значение
Содержание сухого остатка, %	64,5–65,8
Содержание свободного формальдегида, %	0,08–0,05
Вязкость при 20°C по ВЗ-4 (сопло 4 мм), с	69–76
рН	7,8–7,9

Модифицированные пленкообразующие композиции получали путем введения в состав КФС марки КФ-НФП (ТУ 13-5747575-14-14-89) раствора олигоамидной кислоты (ПАК), содержащей 5–30 мас. % дифенилметанбисмалеинида (ДФМБМИ). Композиции перемешивали в течение 45–60 мин до получения однородной массы.

ПАК синтезировали низкотемпературной поликонденсацией эквимольных количеств 4,4'-диаминодифенилового эфира с диангидридом пиромеллитовой кислоты в среде диметилфор-

мамида (ДМФА) при температуре 10–15°C и интенсивном перемешивании в течение 2–3 ч.

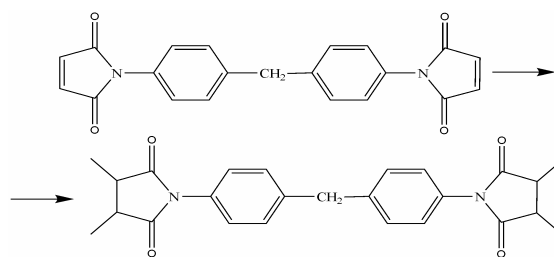
ДФМБМИ получали путем взаимодействия 4,4'-диаминодифенилметана с эквимольным количеством малеинового ангидрида в ДМФА при 25°C и интенсивном перемешивании в течение 3 ч.

Реакционную смесь выливали в воду со льдом. Полученный осадок отфильтровывали, многократно промывали водой, сушили. Затем проводили химическую имидизацию полученной бис-амидокислоты кипячением в уксусном ангидриде.

Модифицирование пленкообразующих композиций на основе КФС проводилось составом ПАК с добавкой ДФМБМИ в количестве 10 мас. % от массы сухого остатка. Выбор указанной модифицирующей системы обусловлен тем, что на ее основе ранее были получены пленки с высокими деформационно-прочностными и термическими свойствами [2]. Олигоамидокислота содержит в своем составе активные карбоксильные, amino- и амидокислотные функциональные группы, которые могут взаимодействовать как с функциональными гидроксиметилольными группами карбаминоформальдегидной смолы в процессе формирования покрытия, так и с активными центрами субстрата.

Содержание в модифицирующем составе ПАК ДФМБМИ – реакционноспособного при повышенных температурах соединения – усиливает адгезионное взаимодействие вследствие склонности последнего к гомополимеризации по месту двойных связей и к взаимодействию

полиамидокислоты и карбаминоформальдегидного олигомера по схеме [2]:



Двойные связи в ДФМБМИ электронодефицитны благодаря соседству с карбонильными группами имидного цикла, что обуславливает возможность эффективного протекания реакций полиприсоединения к аминным и амидным реакционным центрам карбаминоформальдегидных и амидокислотных олигомеров и дальнейшей последовательной полимеризации по месту концевых двойных связей.

Все это в совокупности обеспечивает формирование густосшитой сетчатой структуры пленкообразующего в процессе формирования покрытий на субстратах различной природы при повышенных температурах сушки.

В табл. 2 представлены экспериментальные данные по исследованию прочностных и адгезионных свойств покрытий, формируемых на основе немодифицированной и модифицированной составом ПАК-ДФМБМИ карбаминоформальдегидной смолы (субстрат – древесина дуба).

Таблица 2

Прочностные и адгезионные свойства покрытий, формируемых на основе немодифицированной и модифицированной составом ПАК-ДФМБМИ КФС

№п/п	Содержание модификатора, мас. %	Температура обработки, °С	Продолжительность обработки, мин	Ударная прочность изделия, см	Адгезия покрытия, %
1	0	100	65	80	70
2	0	100	85	75–80	65–75
3	1	100	85	80	77
4	2	100	85	85	80
5	3	100	85	75	77
6	1	60	85	60	20
7	2	60	85	62	45
8	3	60	85	64	25
9	1	120	60	78	30
10	2	120	60	80	38
11	3	120	60	75	25
12	1	140	60	50	20
13	2	140	60	54	28
14	3	140	60	48	12

В качестве катализатора отверждения в исследованных системах пленкообразователей был использован фосфорный ангидрид. Эксперимент показал, что он более эффективен для отверждения композиций КФС-ПАК-ДФМБМИ, чем хлорид и сульфат аммония, фосфорная кислота, которые применяются в промышленности при отверждении КФО и амидокислотных олигомеров. Установлено, что в процессе циклодегидратации олигоамидокислоты выделяется вода, которая более эффективно связывается фосфорным ангидридом, чем фосфорной кислотой, смещая равновесие в сторону более глубоких степеней превращения олигоамидокислоты в олигоамид. Хлорид и сульфат аммония оказались не пригодны для отверждения.

Дальнейшие исследования были направлены на изучение особенностей термоокислительной деструкции КФО, модифицированных составом ПАК-ДФМБМИ.

Известно [1], что материалы на основе КФС относят к группе трудновоспламеняемых и трудногорючих. Температуры самовоспламенения КФС превышают 500°C. Выполненный нами количественный анализ летучих продуктов пиролиза, полученных при температурах 150 и 300°C, а также сопоставление их с продуктами, выделяемыми монодиметилломочевинной и отвержденной олигомерной КФС, а также КФС, модифицированной ПАК-ДФМБМИ, показал, что наиболее интенсивно разложение полимера протекает именно в интервале указанных температур. При этом были обнаружены: вода, углекислый газ, аммиак, метиламин, цианистый водород. Вероятно, КФС, модифицированная ПАК-ДФМБМИ, имеющая разветвленно-цепное строение, при нагреве до 150°C способна более эффективно структурироваться с образованием триазиновых циклов в цепи. Процесс протекает для близких точек разветвления и сопровождается выделением аммиака.

Образование и распад циклов влияют на более высокотемпературные превращения, кроме того, по современным представлениям, ароматические циклы являются зародышами для формирования кокса. Дальнейшее повышение температуры не более чем до 300°C приводит к появлению в циклах ненасыщенных С=N-связей и в последующем к формированию конденсированных структур.

Исследование термической деструкции КФС, как модифицированной составом ПАК-ДФМБМИ, так и немодифицированной, показало, что в интервале температур 300–500°C циклические структуры, образованные при изотермической выдержке при 260°C, претерпевают существенные изменения. Дополнительная потеря массы (30–35%) проходит как в виде газообразных соединений, так и с выделением высококипящих продуктов (~10–12%). По дан-

ным ИК-спектроскопии эти продукты являются производными цианамидов и изоцианатов. Выход карбонизированного остатка при 500°C составлял 15%, а при 800°C – 2%.

Содержание в системах пленкообразователей фосфорного ангидрида в еще большей степени усложняет анализ термического поведения молекул разноразмерного полимера в модифицированной карбамидоформальдегидной смоле.

В результате проведенного нами изучения поведения пленкообразующих КФС в термоокислительной среде было установлено, что олигомерные композиции обладают более высокой термостабильностью по сравнению с немодифицированными образцами КФС, о чем свидетельствуют рассчитанные значения энергии активации термоокислительной деструкции с использованием метода Бройдо [3] по данным динамической термогравиметрии немодифицированной КФС и модифицированной составом ПАК-ДФМБМИ в количестве 2 мас. % от массы сухого остатка КФС, прогретых при 100°C в течение 85 мин.

Динамический термогравиметрический анализ проводили на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия) марки Паулик-Паулик-Эрдей до температуры 500°C. Нагрев осуществляли со скоростью 5°C/мин. Количественный и качественный состав продуктов термоокислительной деструкции олигомерных пленкообразователей проводили на хроматографе ЛХМ с детектором по теплопроводности. Твердая фаза – поролит, пропитанный полиэтиленгликолем в количестве 12 мас. % на носителе. Газ-носитель – предварительно осушенный и очищенный азот.

Расчет значений E_d проводили по кривым потери массы ТГ путем их математической обработки по методу Бройдо:

$$\ln \ln (100 / (100 - \Delta m)) = E_d / RT + \ln(A\Delta T) / V_{\text{нагр}},$$

где Δm – потеря массы образца; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; A – предэкспоненциальный множитель; ΔT – разность температур, соответствующая Δm ; $V_{\text{нагр}}$ – скорость нагревания. E_d определяли путем построения зависимости $\ln \ln (100 / (100 - \Delta m))$ от $1 / T$, носящей линейный характер. По тангенсу угла наклона этой линии к оси температур $\text{tg } \alpha$ находили E_d :

$$E_d = R \text{tg } \alpha.$$

Интервал термоокислительной деструкции 230–280°C.

Рассчитанные значения энергии активации процесса деструкции исследованных образцов пленкообразующих немодифицированной и модифицированной ПАК-ДФМБМИ КФС свидетельствуют о более эффективном структурировании карбамидоформальдегидных систем в присутствии модификатора – $E_{d \text{ КФС немодиф}} = 88$ кДж/моль, $E_{d \text{ КФС модиф}} = 97$ кДж/моль.

**Зависимость предела прочности при скалывании клеевого шва
от состава композиции КФС**

Состав композиции КФС	Место разрушения	Толщина образца b , мм	Длина скалывания l , мм	Площадь скалывания $F_{ск}$, мм ²	Усилия скалывания, Н	Предел прочности при скалывании $\tau_{b(ск)}$, МПа
КФС, модифицированная ПАК-ДФМБМИ, 1 мас. %	Склейка	19,2	24,3	466,5	5600	12
КФС, модифицированная ПАК-ДФМБМИ, 2 мас. %	Древесина	12,3	22,0	271	3250	12
Немодифицированная КФС	Склейка	20,0	26,0	520	5100	10,6
КФС, модифицированная ПАК, 2 мас. %	Склейка	19,5	19,8	386	4100	10,6

Проведенные нами испытания по определению адгезионной прочности покрытий из КФС, модифицированной ПАК-ДФМБМИ, применительно к поверхности древесины показали их большую эффективность в сравнении с немодифицированными образцами, что предопределило возможность использования разработанных составов для склеивания деталей в мебельном производстве. Это было подтверждено путем склеивания деревянных брусков из древесины дуба немодифицированной и модифицированной ПАК-ДФМБМИ КФС.

Склеивание деревянных брусков из древесины осуществляли следующим образом: на бруски из древесины дуба, предварительно тщательно отшлифованные и обработанные, наносились методом полива растворы композиций КФС. Затем бруски накладывались друг на друга, прижимались грузом, помещались в термошкаф, нагретый до 100°C, и выдерживались в нем в течение 85 мин. После отверждения образцы подвергались испытанию на скалывание.

Испытание древесины на скалывание производилось в соответствии с ГОСТ 16483.3–73 или СТСЭВ 814–77. Результаты испытаний приведены в табл. 3.

Как видно из данных табл. 3, прочность клеевого шва, сформированного на основе КФС, модифицированной составом ПАК-ДФМБМИ, со-

ставляет 12 МПа, что адекватно прочности скалывания древесины дуба вдоль волокон, определенной в идентичных условиях. Предел прочности при скалывании бруска по клеевому шву при использовании немодифицированной КФС ниже и составляет величину 10,6 МПа.

Заключение. Изучение поведения пленкообразующих КФО, содержащих исследованные отвердители, в термоокислительной среде показало, что имидосодержащие олигомерные композиции обладают более высокой термостабильностью по сравнению с немодифицированными КФО. Полученные результаты исследований представляют практический интерес для технологии древесностружечных и древесноволокнистых плит, производство которых широко представлено в мировой практике, в том числе в Республике Беларусь.

Литература

1. Kondratyev, V. P. Synthetic glues for timber materials / V. P. Kondratyev, V. I. Kondrashchenko. – М.: Scientific World, 2004. – 520 p.
2. Полиимиды. Синтез, свойства, применение / Э. Т. Крутько [и др.]; под общ. ред. Н. Р. Прокопчука. – Минск: БГТУ, 2002. – 304 с.
3. Broido, A. Simple sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data / A. Broido // J. Polym. Sci. – 1969. – Vol. 10. – P. 1761–1773.