

Кузёмкин Д.В., Юсевич А.И., Шишаков Е.П.,
 Дубоделова Е.В., Ковалевский А.С., Акимов А.В. (БГТУ)
 Гончар А.Н. (СООО «СинерджиКом»)

СИНТЕЗ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ФОРМАЛЬДЕГИДА

В настоящее время уменьшение токсичности плитных материалов до уровня, соответствующего требованиям Европейских стандартов серии EN является одной из основных проблем деревообрабатывающих предприятий [1]. Эта проблема может быть решена путем создания новых видов смол и клеев на их основе и обоснования химических процессов, протекающих при взаимодействии химических модификаторов с олигомерами. Так в ранее проведенных исследованиях [2] показана возможность синтеза малотоксичной смолы с применением дифенилолпропана с целью замены пропиточных синтетических смол олигомерами, полученными путем взаимодействия дифенилолпропана и формальдегида. При этом было установлено что при взаимодействии дифенилолпропана с формальдегидом при разных соотношениях компонентов могут образовываться моно-, ди-, три- и тетраметиольные производные дифенилолпропана [2].

Эффективными модификаторами карбамидоформальдегидных смол (КФС) в этом отношении могут быть продукты сульфитно-целлюлозного и гидролизного производств, в частности лигносульфонаты, а также другие высокорреакционные вещества [1, 3].

Актуальными являются исследования по синтезу КФС и фенолоформальдегидных смол (ФФС) с пониженной эмиссией формальдегида путем конденсации карбамида и фенола соответственно со смесью глиоксаля с формальдегидом. При этом снижение содержания несвязанного формальдегида в смоле обусловлено тем, что в процессе ее синтеза происходит конденсация непрореагировавшего формальдегида и глиоксаля с протеканием следующих процессов [3].

На начальном этапе происходит конденсация глиоксаля с карбамидом (рис. 1).

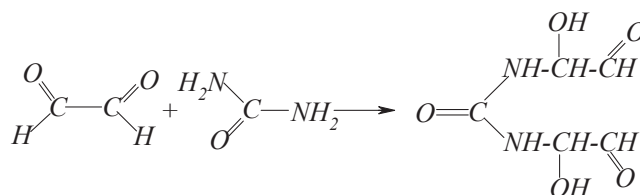


Рисунок 1 – Реакция конденсации глиоксаля с карбамидом

При подщелачивании раствора и доведении pH раствора до 9 происходит полимеризация продукта конденсации. Подщелачивание способствует активации продуктов конденсации глиоксаля с карбамидом, при этом образуются линейные олигомеры (рис. 2).

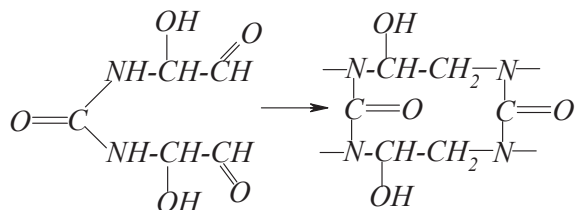


Рисунок 2 – Образование линейных олигомеров

Следующим этапом получения смол является подкисление раствора хлоридом аммония NH_4Cl , после чего pH раствора уменьшается до 5, при этом сетчатые полимеры претерпевают пространственную сшивку (рис. 3).

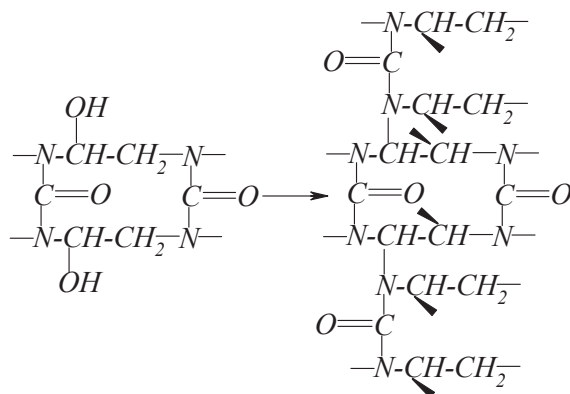


Рисунок 3 – Образование пространственной сшивки полимеров

Совместно с этим происходит конденсация глиоксаля с формальдегидом и далее с карбамидом (при подщелачивании раствора). Далее в щелочной среде происходит полимеризация продуктов конденсации с образованием линейных олигомеров (рис. 4).

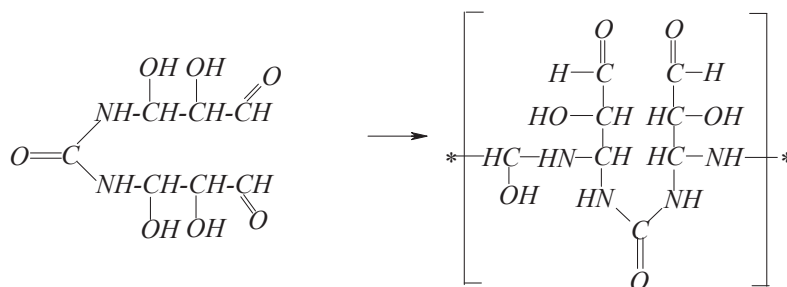


Рисунок 4 – Полимеризация продуктов конденсации с образованием линейных олигомеров

Последующее подкисление среды приводит к пространственной сшивке образующихся олигомеров в сетчатую структуру.

Известно также использование в качестве органической добавки при получении КФС поликарбоксилатного лигнина, являющегося окисленной формой гидролизного лигнина [4]. В структуре поликарбоксилатного лигнина присутствуют карбоксильные, карбонильные и гидроксильные функциональные группы, что представляет интерес в направлении его использования с целью снижения содержания свободного формальдегида в готовой КФС.

В связи с этим в лабораторных условиях был осуществлен синтез КФС из карбамидоформальдегидного концентрата (КФК) марки 85, содержащего по массе 25 % карбамида и 60% формальдегида и карбамида с конечным мольным соотношением карбамида к формальдегиду 1:1,2. С целью снижения содержания свободного формальдегида в готовой смоле в процессе ее синтеза вводились добавки поликарбоксилатного лигнина «S-Drill CL марка А» с расходом 7% и глиоксала с расходом 10% к массе абсолютно сухой смолы. В качестве контроля в аналогичных условиях синтезировалась КФС без использования добавок. Далее в соответствии с ГОСТ 14231-88 определялись приведенные в таблице соответствующие показатели качества КФС.

Таблица – Сравнение показателей качества синтезированных карбамидоформальдегидных смол

Показатель	КФС (контроль)	КФС (модиф. глиоксалем)	КФС (модиф. «S-Drill CL марка А»)	ГОСТ 14231-88
Вязкость по ВЗ-4, с	23,6	18,6	78,6	30–80
Продолжительность желатинизации при 100°C, с	82,0	88,2	92,8	40–65
Массовая доля сухого остатка, %	59,4	48,7	64,1	66 ± 2
Показатель рН	8,0	7,9	7,8	7,5–8,5
Массовая доля свободного формальдегида, %	0,38	0,25	0,01	0,25–0,9
Смешиваемость с водой при (20±1) °С в соотношении по объему 1:2	полная	полная	полная	полная

Как видно из таблицы, модифицирование глиоксалем позволило на 52% снизить содержание свободного формальдегида в готовой

смоле, а использование поликарбоксилатного лигнина «S-Drill CL марка А» позволяет получить КФС, практически не содержащую в своем составе свободный формальдегид (0,01%). В случае использования глиоксаля это может объясняться приведенным на рис. (1–4) химизмом. Практически полное связывание свободного формальдегида при введении поликарбоксилатного лигнина может указывать на то, что мономерные звенья макромолекулы лигнина, называемые фенилпропановыми единицами и содержащие в своем составе карбоксильные, метоксильные и гидроксильные группы, взаимодействуют со свободным формальдегидом, образуя моно-, ди-, три- и тетраметилольные производные по аналогии с упоминавшимся ранее дифенилпропаном, имеющим схожую с фенилпропановыми единицами структуру.

Таким образом, с целью снижения содержания свободного формальдегида в синтезированной в лабораторных условиях карбамидоформальдегидной смоле наиболее предпочтительным является использование поликарбоксилатного лигнина «S-Drill CL марка А».

Литература

1. Варанкина, Г.С. Снижение токсичности древесных клееных материалов на основе модифицированных лигносульфонатами карбамидоформальдегидных смол / Г.С. Варанкина, Д.С. Русаков, А.В. Иванова, А.М. Иванов // Системы. Методы. Технологии. – 2016. – № 3 (31) – С. 154–160.

2. Пасько, Ю.В. Исследование влияния модифицирования дифенилпропаном смолы КФК-СФ / Ю.В. Пасько, Н.И. Янтурина, В.Д. Скрипкин // Наука без границ. – 2019. – № 6 (34). – С. 41–45.

3. Способ получения формальдегидсодержащей смолы с пониженной эмиссией формальдегида и функциональных материалов на ее основе: пат.2413737 RU., МПК51 C08 G12/12 (2006.01)/ Л.Н. Курина [и др.]; заявитель Л.Н. Курина [и др.]. – № 2008117495/05; заявл. 30.04.2008; опубл. 10.03.2011 // Официальный бюл. №7/ Федеральный ин-т пром. собств. – 2011. – С. 10.

4. Ковалевский, А.С. Использование поликарбоксилатного лигнина в синтезе карбамидоформальдегидной смолы / А.С. Ковалевский, Д.В. Кузёмкин // 72-я научно-техническая конференция учащихся, студентов и магистрантов: тезисы докладов: в 4-х ч. – Минск, 12–23 апреля 2021 г. [Электронный ресурс] – Минск: БГТУ, 2021. – Ч. 2. – С. 6–7.