

Д.С. Русаков, Г.С. Варанкина

Санкт-Петербургский государственный
лесотехнический университет имени С.М. Кирова
Санкт-Петербург, Россия

ХАРАКТЕРИСТИКА И СВОЙСТВА МОДИФИКАТОРОВ КАРБАМИДО- И ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ КЛЕЕВ

Аннотация. Введение комплексных модификаторов, оказывает положительное влияние на физико-химические свойства клеев. Интенсивность процесса связана с высокой растворимостью этих веществ, доступностью их гидроксильных групп по отношению к формальдегиду и, как результат, – резкое снижение содержания его в композициях за счёт физической и химической сорбции.

D.S. Rusakov, G.S. Varankina

St. Petersburg State Forestry University
St. Petersburg, Russia

CHARACTERISTICS AND PROPERTIES OF MODIFIERS OF UREA AND PHENOLFORMALDEHYDE ADHESIVES

Abstract. The introduction of complex modifiers has a positive effect on the physical and chemical properties of adhesives. The intensity of the process is associated with the high solubility of these substances, the accessibility of their hydroxyls in relation to formaldehyde and, as a result, a sharp decrease in its content in the compositions due to physical and chemical sorption.

Карбамидоформальдегидные смолы (КФС) получают путем поликонденсации карбамида с формальдегидом. Образование карбамидоформальдегидных смол – сложный процесс, поскольку в системе протекает одновременно несколько параллельных реакций присоединения, конденсации и гидролиза по различным механизмам, с разной скоростью и непрерывным видоизменением функциональных групп и связей [1, 2].

Образование метилольных производных карбамида при взаимодействии карбамида с формальдегидом в нейтральной или слабощелочной среде описывается формулами: $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2+\text{CH}_2\text{O}=\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{OH}$ (монометилкарбамид); $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2+2\text{CH}_2\text{O}=\text{HOCH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{OH}$ (диметилкарбамид) [3].

Поликонденсация метилольных соединений между собой и с карбамидом в слабощелочной среде сопровождается выделением воды и формальдегида, с образованием метиленовых ($-\text{CH}_2-$) и диметилэфирных связей ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$). В результате поликонденсации образуются сложные смолообразные соединения различного строения [4, 5].

В данной работе проведены исследования влияния количества и вида вводимого модификатора на физико-химические свойства синтезированных олигомеров и на их изменение во времени.

Введение в композицию синтезируемых КФС небольших количеств водорастворимых производных целлюлозы (натрий карбоксиметилцеллюлоза – NaКМЦ) и крахмала, а также высокореакционноспособного меламина (рис. 1), приводит к резкому возрастанию содержания метилольных групп. Объясняется такое влияние меламина его многофункциональностью и способностью давать большое количество метилольных групп.

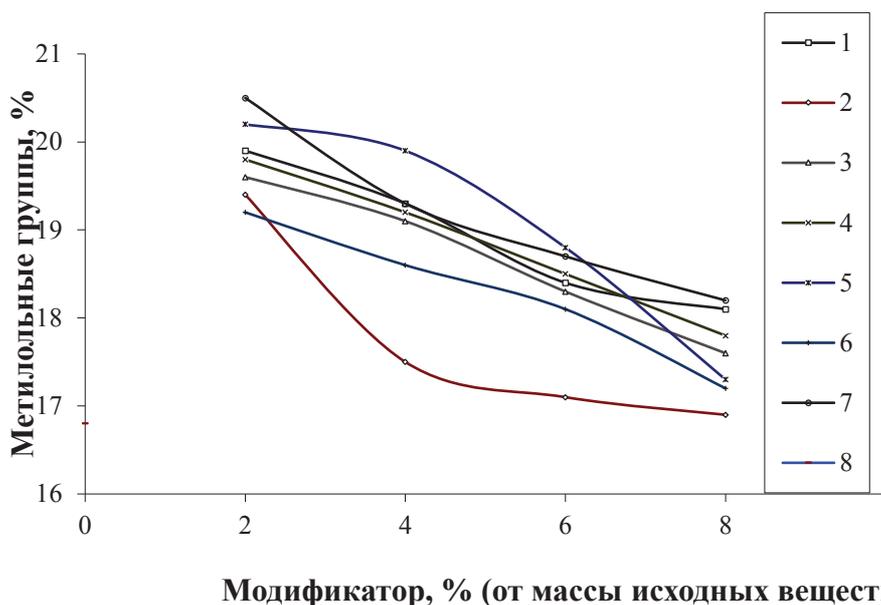


Рис. 1 - Содержание метилольных групп:

1 – КФС, модифицированные лигносульфонатом; 2 – КФС, модифицированные шунгитом; 3 – КФС, модифицированные клиноптилолитом; 4 – КФС, модифицированные цеолитом; 5 – КФС, модифицированные NaКМЦ; 6 – КФС, модифицированные NaКМЦ и меламином; 7 – КФС, модифицированные NaКМЦ и крахмалом; 8 – КФС без модификатора

Представленные результаты (рис. 1) могут указывать на возможные химические процессы, происходящие при синтезе модифицированных смол. В процессе при этом возможны как традиционные реакции образования метилольных производных карбамида и меламина, так и их химическое взаимодействие с такими модификаторами как окисленный крахмал и др.

Отметим, что проанализировав представленные результаты, предположим, что модификация КФС с NaКМЦ и крахмалом, NaКМЦ и меламином в количестве 2-6% по сухому веществу в лабораторных

условиях дает наилучшие результаты в достижении поставленных задач, т.к. данные вещества обладают хорошей реакционной способностью по отношению к карбамиду и формальдегиду.

Далее исследовались временные изменения (рис. 2) для следующих основных показателей модифицированных смол: вязкости, времени желатинизации при 100°С, содержания свободного формальдегида.

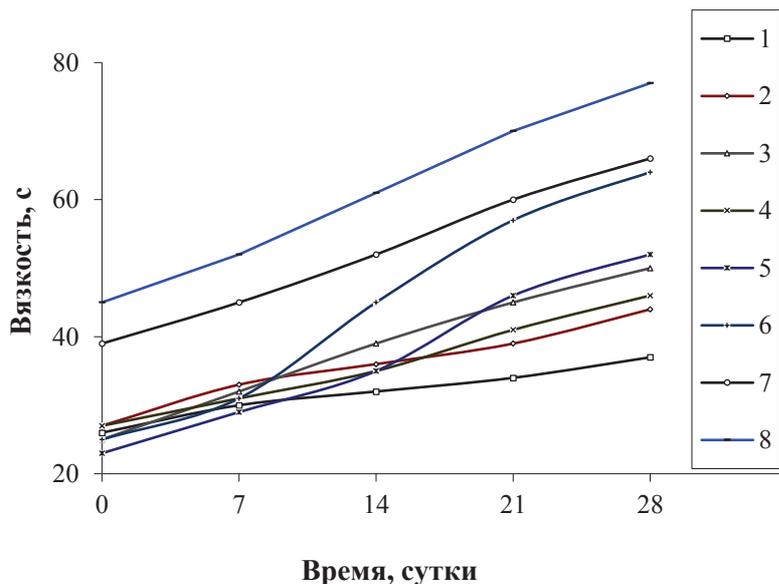


Рис. 2 - Изменение вязкости во времени при модификации КФС:

1 – лигносульфонатом, 4%; 2 – шунгитом, 6%; 3 – клиноптилолитом, 4%;
4 – цеолитом, 6%; 5 – NaКМЦ и меламинам, 4%; 6 – NaКМЦ и меламинам, 6%;
7 – NaКМЦ и крахмалом, 4%; 8 – NaКМЦ и крахмалом, 6%

При анализе зависимостей на (рис. 2), можно сделать вывод, что характер кривых изменения вязкости олигомеров во времени не одинаков. Следует отметить, что наименьшей интенсивностью этот процесс обладает в случае применения в качестве модификатора шунгитов, цеолитов и клиноптилолитов, более интенсивен процесс с лигносульфонатами. Если же использовать комплексные модификаторы (NaКМЦ) с меламинам и крахмалом, то нарастание вязкости происходит значительно интенсивнее. В случае применения меламина, он влияет на кинетику процесса (большее количество меламина интенсифицирует процесс нарастания вязкости).

Полученные олигомеры сохраняли свою жизнеспособность в течение 6 недель, так, кинетическая зависимость и химическая природа процессов, происходящих в модифицированных олигомерах однотипна. Происходит значительное падение содержания свободного формальдегида во времени. Причём наибольшая интенсивность этого

процесса наблюдается в случае применения комбинированных модификаторов с использованием NaКМЦ и крахмала, и природных органических модификаторов (шунгитов, цеолитов). Повышенная интенсивность процесса в указанных случаях связана с высокой растворимостью этих веществ, доступностью их гидроксильных по отношению к формальдегиду и, как результат, – значительное снижение содержания его в композициях за счёт физической и химической сорбции.

Список использованных источников

1. Варанкина Г.С., Фильчаков А.В., Агавердыева А.Ф. Наполнители, применяемые в деревообработке. Труды Братского государственного технического университета.– Братск: БрГТУ, 2002. С. 116–120.

2. Варанкина Г.С., Русаков Д.С., Козик П.С. Исследование процессов склеивания шпона фенолоформальдегидной смолой с использованием промежуточных продуктов сульфатно-целлюлозного производства // Научный периодический журнал Братского государственного университета. 2 (30). Системы. Методы. Технологии. Братск, БрГУ, 2016, - с. 120-127.

3. Русаков Д.С. Применение побочных продуктов сульфатно-целлюлозного производства для склеивания фанеры. В сборнике: Леса России: политика, промышленность, наука, образование. Материалы Второй международной научно-технической конференции. Санкт-Петербург, 2017. С. 117-120.

4. Соколова Е.Г. Влияние модификатора в составе клеевых композиций на свойства готовой продукции / Материалы XXVIII международной научно-практической конференции. Фундаментальные и прикладные науки сегодня 18-19 апреля 2022 г. Bengaluru, Karnataka, India С. 159-164.

5. Цветков В.Е. Синтез и свойства карбамидоформальдегидных смол, модифицированных солями органических кислот. Цветков В.Е., Якунькин А.А. // Технология и оборудование для переработки древесины / Науч. тр. – Вып. 335. – М.: МГУЛ, 2006. – С. 220–223.