

Е. П. Шишаков, канд. техн. наук, вед. науч. сотр.
С.А. Гордейко, канд. техн. наук, доц.,
И.В. Николайчик, канд. тех. наук, ст. преп.
(БГТУ, г. Минск)

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КАРБАМИДОГЛИОКСАЛЕВЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Древесные композиционные материалы (древесностружечные плиты (ДСП), плиты OSB, фанера, древесные пластики), а также бумага находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. При их производстве применяют клеящие вещества. В качестве клеящего вещества применяют, главным образом, карбамидоформальдегидные и меламиноформальдегидные олигомеры (смолы). При использовании карбамидо- и меламиноформальдегидных смол произведенная продукция всегда содержит определенное количество свободного формальдегида – высокотоксичного соединения 2 класса опасности. Требования по снижению токсичности древесных композиционных материалов постоянно ужесточаются.

Так в настоящее время запрещено производить плитные материалы с эмиссией формальдегида выше класса Е 1 (не более 8 мг формальдегида на 100 г изделия). Ведутся активные научные работы и технологические мероприятия для производства продукции класса Е 0,5 (выделение формальдегида не более 5 мг на 100 г изделия). В ближайшей перспективе ожидается введение требований по снижению эмиссии формальдегида до 3 мг на 100 г изделия. Существующие технологии производства и использования формальдегидных смол не способны обеспечить такие требования.

В основе синтеза карбамидо- и меламиноформальдегидных связующих лежит реакция синтеза метилольных производных карбамида или меламина и их последующей конденсации. Реакция синтеза метилольных производных является многостадийной и протекает в несколько последовательно-параллельных стадий, протекающих одновременно. Все приведенные реакции являются обратимыми и имеют константы реакций от 20 до 1000 с⁻¹.

Обратимость реакций синтеза и конденсации карбамидоформальдегидных олигомеров приводит к тому, что смолы всегда содержат определенное количество свободного формальдегида. Кроме того, в процессе эксплуатации изделий, изготовленных с использованием карбамидо- и

меламиноформальдегидных связующих, будет происходить постепенное разрушение связующих и освобождение формальдегида. Этот процесс усиливается в условиях повышенной влажности и температуры, то есть в реальных условиях эксплуатации мебели на кухне и в ванной комнате.

В настоящее время предложено большое количество модификаторов карбамидо- и меламиноформальдегидных смол. В качестве таких модификаторов предложены многоатомные и одноатомные спирты, лигносульфонаты, производные целлюлозы, амины, одно- и многоатомные фенолы, ряд полимеров, а также минеральные вещества: кремнегель, оксиды алюминия, фосфаты цинка, алюминия, кизельгур и другие. Названные модификаторы и акцепторы в определенной степени улучшают свойства смол, однако не решают проблему эмиссии формальдегида принципиально, так как химизм реакций синтеза связующих и обратимость реакций синтеза остаются.

Решить проблему производства нетоксичных изделий, не содержащих формальдегида и имеющих хорошие прочностные, экологические и эстетические показатели можно путем применения новых видов клеящих смол, в частности карбамидоглиоксальных. При их синтезе вместо формальдегида используется глиоксаль (щавелевый альдегид). В отличие от формальдегида, глиоксаль является мало летучим, низкотоксичным соединением 3 класса опасности. По реакционной способности глиоксаль близок к формальдегиду и способен к образованию олигомеров, обладающих клеящими свойствами. Исходным сырьем для получения глиоксаля служит этиленгликоль – крупнотоннажный продукт нефтехимического синтеза. В настоящее время производство глиоксаля активно развивается. Крупные промышленные предприятия по его получению построены в Китайской Народной Республике, Российской Федерации, Германии и ряде других стран.

Получение новых продуктов на основе карбамидоглиоксальных олигомеров представляет научный и практический интерес в области развития лесохимии и деревообработки.

В тоже время карбамидоглиоксальные смолы имеют недостаточно высокие показатели по термо- и водостойкости. Улучшить эти показатели можно путем модификации карбамидоглиоксальных связующих. В качестве модификаторов нами были использованы резорцин, дифенилпропан (диан), меламин и фурфуроловый спирт.

На рисунке 1 показано изменение вязкости модифицированных смол при использовании резорцина в качестве модификатора.

Из рисунка 1 хорошо видно, что при использовании резорцина вязкость модифицированных смол возрастает. Таким образом, можно заключить, что при использовании в качестве модификатора резорцина синтез целесообразно вести в течение не более 60–70 мин.

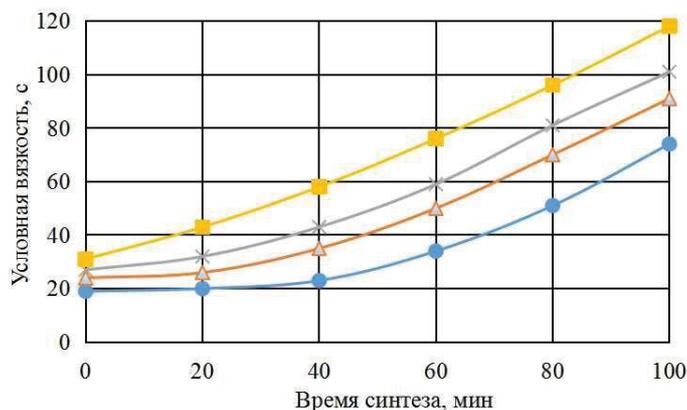


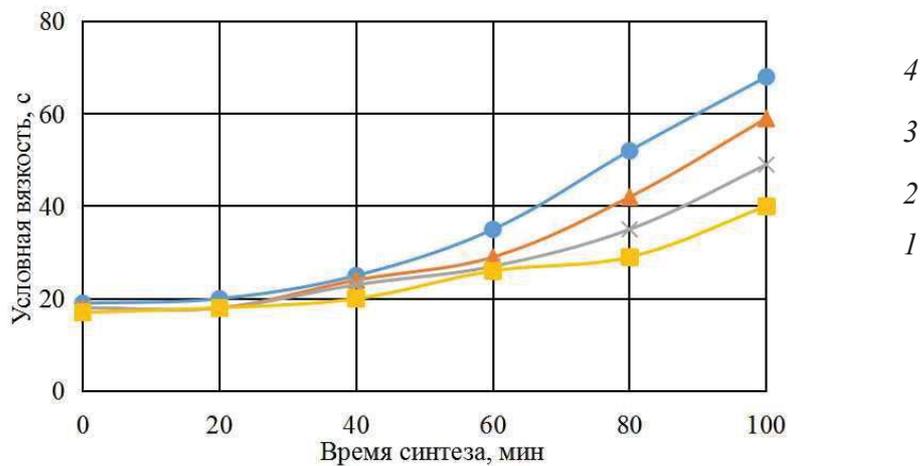
Рисунок 1 – Изменение вязкости модифицированных смол в процессе синтеза при различной дозировке резорцина

Аналогичные зависимости наблюдаются при использовании в качестве модификаторов карбамидоглиоксальных смол диана и меламина. При проведении синтезов модифицированных связующих добавка как диана, так и меламина приводила к увеличению вязкости смол. Одновременно несколько снижался срок хранения модифицированных смол.

Иная закономерность наблюдается при использовании в качестве модификатора фурфурилового спирта.

Фурфуриловый спирт является гетероциклическим соединением, имеющим одну метилольную группу, обладающую высокой реакционной способностью. Кроме того, фурфуриловый спирт очень хорошо растворяется как в воде, так и во многих органических жидкостях, что в значительной степени является универсальным свойством. Фурфуриловый спирт можно вводить как в начале синтеза олигомеров, так и для разбавления готовых смол.

На рисунке 2 показано изменение вязкости карбамидоглиоксальных смол в процессе синтеза при их модификации фурфуриловым спиртом. Из данных приведенных на рисунке 2 следует, что добавка фурфурилового спирта приводит к снижению вязкости модифицированных смол. При этом, чем больше дозировка фурфурилового спирта, тем ниже вязкость модифицированных смол. В этом отношении фурфуриловый спирт отличается от изученных ранее модификаторов: резорцина, диана и меламина.



1 – добавке фурфурилового спирта 15 %; 2 – при добавке 10 %;
3 – при добавке 5 %; 4 – без добавок

Рисунок 2 – Изменение вязкости КГС при модификации фурфуроловым спиртом

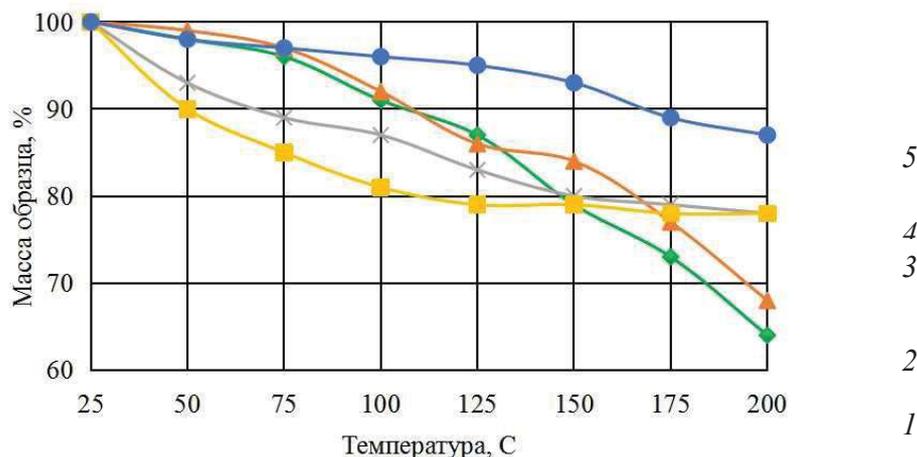
Из данных приведенных на рисунке 2 следует, что добавка фурфурилового спирта приводит к снижению вязкости модифицированных смол. При этом, чем больше дозировка фурфурилового спирта, тем ниже вязкость модифицированных смол. В этом отношении фурфуроловый спирт отличается от изученных ранее модификаторов: резорцина, диана и меламина. Положительное действие фурфурилового спирта проявляется также в том, что он увеличивает срок хранения модифицированных смол. Особенно заметен этот эффект при дозировке фурфурилового спирта 15 % и более.

В ряде отраслей промышленности важное значение имеет термостойкость клеев и связующих. В процессе нагрева клеев происходит их термическая деструкция, которая сопровождается уменьшением массы

На рисунке 3 показано изменение массы высушенных образцов модифицированных клеев при нагревании в течение 1 часа.

При нагреве до температуры 100° С немодифицированная карбамидоглиоксалева смола уменьшается в массе на 9,5 %, смола модифицированная резорцином – 11,4 %, модифицированная дианом – 12,3 %, модифицированная меламинам – 8,7 %, фурфуроловым спиртом – 4,7 %. Указанное уменьшение массы связано с протеканием реакции поликонденсации. При дальнейшем нагревании продолжается поликонденсация смол. В диапазоне температуры 100–150 оС наиболее сильное уменьшение массы наблюдается у немодифицированной смолы. Несколько меньше снижение массы у смолы, модифицированной резорцином и ди-

аном. При этом масса уменьшается на 18–20 %. Несколько меньше уменьшение массы у смолы, модифицированной меламинам, оно составляет 16,7 %. У смолы, модифицированной фурфуроловым спиртом, уменьшение массы составляет 8,4 %.



1 – исходная смола; 2 – смола модифицированная меламинам; 3 – смола модифицированная дианом; 4 – смола модифицированная резорцином; 5 – смола модифицированная фурфуроловым спиртом

Рисунок 3 – Изменение массы образца смолы при нагреве

При дальнейшем нагреве начинается термическая деструкция образцов. При нагреве до температуры 200 °С немодифицированная карбамидоглиоксалева смола уменьшается в массе на 37,2 %, смола модифицированная резорцином – 32,2 %, модифицированная дианом – 23,3 %, модифицированная меламинам – 22,8 %, фурфуроловым спиртом – 14,7 %.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что карбамидоглиоксалева смола, модифицированная фурфуроловым спиртом, является термостойкой. Немодифицированная смола имеет относительно невысокую термостойкость. Смолы, модифицированные резорцином и дианом, по показателю термостойкости занимают промежуточное значение.

На основе анализа состава модифицированных смол можно полагать, что эти смолы будут пригодны для получения водо- и термостойких материалов: древесных плит, бумаги, литейных стержней, форм и других аналогичных материалов.