

В. Г. Буриндин, О. В. Стоянов, А. В. Артёмов,
Е. В. Масленникова, Ю. И. Рудневская

ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО СОСТАВА КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ НА СВОЙСТВА ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ.

ЧАСТЬ 2. ВЛИЯНИЕ СРОКОВ ХРАНЕНИЯ КФС НА СВОЙСТВА ДСТП

Ключевые слова: карбаминоформальдегидная смола, дифференциальная сканирующая калориметрия, древесностружечная плита.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучен процесс отверждения КФ-МТ-15 в присутствии и отсутствии хлористого магния, а также влияние сроков хранения КФС на физико-механические свойства древесностружечных плит и их токсичность.

Keywords: ureaformaldehyde resin, differential scanning calorimetry, particle board.

The method by differential scanning calorimetry studies process curing of the KF-MT-15 at presence and absence of chloride magnesium, and also influence of periods of storage UF resin on physic-mechanical properties particle board and their toxicity.

Введение

Карбаминоформальдегидные смолы (КФС) широко применяются в производстве древесностружечных плит (ДСтП) несмотря на ряд недостатков (низкая гидролитическая стойкость; высокий уровень эмиссии формальдегида; достаточно небольшой срок их хранения) [1].

На кафедре ТППМ проводятся исследования по химической модификации КФС и изучение их реакционной способности, которые применяются для изготовления ДСтП [2-4].

В работе В.Г. Буриндина и др. (2014, Часть 1) установлено влияние хлористого магния на изменение функционального состава КФ-МТ-15 при хранении.

Целью данной работы является влияние сроков хранения КФ-МТ-15 в присутствии хлористого магния на физико-механические свойства древесно-стружечных плит (ДСтП).

Экспериментальная часть

Для изготовления ДСтП использовалась промышленная карбаминоформальдегидная смола марки КФ-МТ-15 (ОАО «Уралхимпласт» г. Нижний Тагил) с добавлением 1 % хлористого магния и без него с различными сроками хранения.

Условия изготовления ДСтП: время горячего прессования – 6,5 мин, температура прессования – (175-180)⁰С, давление прессования – 2,5 МПа, расход КФ-МТ-15 – 12 % масс. Отвердитель – 1% хлористого аммония.

Для определения кинетических параметров отверждения КФ-МТ-15 использовали дифференциальный сканирующий калориметр фирмы Mettler Toledo марки DSC 823e/700. Образцы массой 5-10 мг помещали в стандартные алюминиевые тигли с выпуклой крышкой, тигель герметизировали. Измерения проводили в потоке газообразного аргона [5, 6]. Скорость теплового потока нагрева составляла 5, 10 и 20 К/мин.

Результаты и их обсуждение

С целью уточнения процесса отверждения КФ-МТ-15 в присутствии хлористого магния с использованием метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) были рассчитаны кинетические параметры при различных сроках хранения КФС (табл. 1).

Таблица 1 – Кинетические параметры отверждения КФ-МТ-15

Параметры	КФ-МТ-15		КФ-МТ-15 + 1 % MgCl ₂	
	Срок хранения, сут.		Срок хранения, сут.	
	7	35	7	35
Log A, с ⁻¹	16,4	7,5	9,3	12,0
E ₁ , кДж / моль	75,8	130,8	85,2	103,8
Порядок реакции	2,1	2,0	2,2	2,3
Log k _{cat}	1,7	2,3	1,9	1,8

Примечание: Log A – логарифм предэкспоненциального множителя; E₁ – энергия активации реакции отверждения; Log k_{cat} – логарифм константы автоускорения.

Наилучшей моделью описывающей процесс отверждения КФ-МТ-15 является реакция второго порядка с автоускорением.

Используя рассчитанные кинетические параметры процесса отверждения КФ-МТ-15 были найдены времена 50%-й и 90%-й степени отверждения (табл. 2).

Полученные кинетические исследования указывают, что введение хлористого магния в КФС не требует изменения технологических режимов изготовления ДСтП.

Результаты изучения физико-механических свойств ДСтП, изготовленных с использованием КФ-МТ-15 и КФ-МТ-15 с добавкой хлористого магния с различными сроками хранения, представлены в табл. 3.

Таблица 2 – Времена достижения 50 и 90 % степени отверждения КФ-МТ-15 (температура 110⁰С)

Параметры	КФ-МТ-15		КФ-МТ-15 + 1% MgCl ₂	
	Срок хранения, сут.		Срок хранения, сут.	
	7	35	7	35
t ₅₀ , мин	0,10	0,63	0,38	0,46
t ₉₀ , мин.	0,28	1,35	0,74	1,28

Примечание: выбор температуры 110⁰С связан с тем, что температура среднего слоя при изготовлении ДСтП не превышает этого значения.

Таблица 3 - Физико-механические свойства ДСтП

Параметры	ДСтП (на основе КФ-МТ-15)				ДСтП (КФ-МТ-15 + 1 % MgCl ₂)			
	Срок хранения, сут.				Срок хранения, сут.			
	7	21	35	60	7	21	35	60
Предел прочности при изгибе, МПа	12,7	14,7	14,3	13,7	12,8	11,4	12,8	14,5
Плотность, кг/м ³	659	688	704	708	692	679	688	668
Водопоглощение, %	75	69	70	78	71	74	71	84
Разбухание по толщине, %	24	25	23	22	24	26	23	22
Влажность, %	4,4	5,1	6,0	7,6	5,8	4,3	5,5	5,7
Выделение формальдегида из плиты, мг/100 г	23,5	18,0	18,6	16,9	19,5	22,0	15,8	15,1

Зависимость прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты от срока хранения КФС представлена на рис.1.

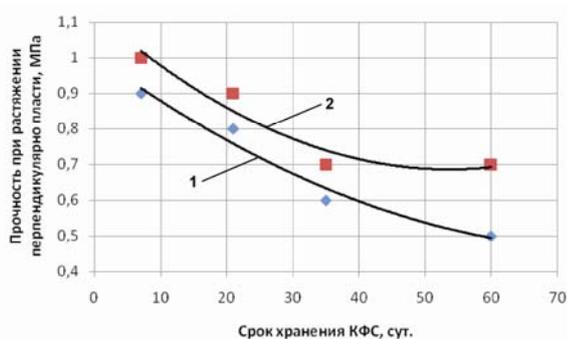


Рис. 1 – Зависимость прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты от срока хранения КФС: 1 – ДСтП на основе КФ-МТ-15; 2 – ДСтП на основе КФ-МТ-15 и MgCl₂

По результатам проведенных исследований свойств КФ-МТ-15 и физико-механических свойств ДСтП можно сделать следующие выводы:

- значения показателя суммы первичных и вторичных амидогрупп к метилольным группам на основе модифицированной смолы КФ-МТ-15 хлористым магнием больше, чем у чистой КФ-МТ-15 [7]. Увеличение значения этого показателя приводит к снижению уровня эмиссии формальдегида из ДСтП;
- предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты в зависимости от сроков хранения КФ-МТ-15 уменьшается, что свидетельствует о старении КФС. Причем для не модифицированной смолы в большей степени;
- влияние сроков хранения КФ-МТ-15 на водопоглощение и разбухание по толщине ДСтП не установлено.

Литература

1. Э. Рюффаэль, Выделение формальдегида из древесностружечных плит. Экология, Москва, 1991. 159 с.
2. О.М. Подковыркина, В.Г. Бурындин, О.В. Стоянов, А.В. Артемов. Изучение процесса отверждения олигомерной системы: карбаминоформальдегидная смола – кислые ортофосфаты. Вестник Казанского технол. ун-та, 14, 134-136 (2013).
3. А.Ю. Балашкина, Н.С. Баулина, О.Ф. Шишлов, В.В. Глухих. Влияние технологических факторов на свойства древесностружечных плит с фенолкарданолформальдегидными связующими. Вестник Казанского технол. ун-та, 3, 76-78 (2012).
4. О.Ф. Шишлов, Н.С. Баулина, В.В. Глухих. Влияние содержания карданола в фенолкарданолформальдегидных смолах на изменение их свойств при хранении. Вестник Казанского технол. ун-та, 3, 91-93 (2012).
5. В.А. Берштейн, Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Химия, Ленинград, 1990. 254 с.
6. А.В. Савиновских, А.В. Артемов, В.Г. Бурындин. Закономерности образования древесных пластиков без добавления связующих с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии. Вестник Казанского технол. ун-та, 3, 37-40 (2012).
7. Бурындин В.Г., Стоянов О.В., Артёмов А.В., Масленникова Е.В., Рудневская Ю.И. Влияние функционального состава карбаминоформальдегидной смолы на свойства древесностружечных плит. Часть 1. Изменение функционального состава КФС при длительном хранении. Вестник Казан. технол. ун-та. 6, 164-166 (2014).

© В. Г. Бурындин – д.т.н., проф., зав. каф. технологии переработки пластических масс УГЛТУ, vgb@usfeu.ru; О. В. Стоянов – д.т.н., проф., зав. каф. технологии переработки пластических масс КНИТУ, ov_stoynov@mail.ru; А. В. Артёмов – к.т.н., доцент каф. технологии переработки пластических масс УГЛТУ; Е. В. Масленникова – магистрант той же кафедры; Ю. И. Рудневская – студ. той же кафедры.