

О. М. Подковыркина, В. Г. Бурындин, О. В. Стоянов,
А. В. Артемов

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ОЛИГОМЕРНОЙ СИСТЕМЫ: КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНАЯ СМОЛА – КИСЛЫЕ ОРТОФОСФАТЫ

Ключевые слова: карбаминоформальдегидная смола, кислые ортофосфаты, дифференциальная сканирующая калориметрия.

Впервые синтезированы поливалентные по хрому кислые ортофосфаты. Исследовано их влияние на процесс отверждения карбаминоформальдегидной смолы дифференциальной сканирующей калориметрией.

Keywords: ureaformaldehyde resin, sour phosphate, differential scanning calorimetry.

For the first time are synthesised polyvalent on chrome sour phosphate. Their influence on process curing ureaformaldehyde resin by differential scanning calorimetry is investigated.

Введение

В связи с растущей из года в год потребностью в деловой древесине целесообразно использование древесных отходов на те виды продукции, которые способны ее заменить. Таким материалом являются древесностружечные плиты (ДСтП), необходимость интенсивного развития, производства которых диктуется высокой эффективностью их использования. Особенность производства ДСтП – использование карбаминоформальдегидных смол (КФС), имеющих значительную сырьевую базу и относительно низкую стоимость по сравнению с другими конденсационными смолами [1]. Так же преимуществами использования КФС являются: высокая адгезионная способность; большая скорость перехода в твердое состояние; низкая вязкость при высокой концентрации; достаточно высокая стабильность смол при хранении, обеспечивающую возможность их транспортировки на значительные расстояния; бесцветность; хорошая смешиваемость с водой, обеспечивающая возможность регулирования вязкости и концентрации [2]. Одна из отрицательных сторон использования КФС в процессе изготовления, а затем хранения и эксплуатации ДСтП – это выделение формальдегида, источником которого является карбаминоформальдегидная смола и древесина [3].

Для снижения эмиссии формальдегида из ДСтП применяют: уменьшение мольного соотношения формальдегида к карбамиду в готовой смоле; введение в синтетические смолы специальных химических добавок в процессе синтеза, либо в готовую смолу (амины, фенолы, лигнин, смеси многоосновных солей органических кислот, неорганические электролиты, а именно, хлориды, бромиды, йодиды натрия и калия, сульфат алюминия, а также фосфорсодержащие и борсодержащие электролиты, в качестве которых применяют кислые ортофосфаты алюминия, хрома и др. металлов) [4-7].

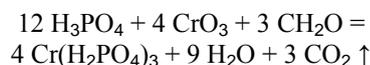
В связи с вышеизложенным целью исследования явилось – изучение влияния кислых ортофосфатов алюминия и хрома на процесс отверждения КФС и уровень выделения формальдегида из ДСтП.

Экспериментальная часть

В исследовании использовали КФ-МТ-15 произведенную на ОАО «Уралхимпласт» (г. Нижний Тагил) со следующими характеристиками:

- внешний вид – однородная суспензия от белого до светло-желтого цвета без посторонних включений;
- массовая доля сухого остатка, % $66,0 \pm 2,0$
- массовая доля свободного формальдегида, %, не более $0,15$
- условная вязкость при $(20 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ по ВЗ-4, с $50-80$
- концентрация водородных ионов, pH $7,5-8,5$
- время желатинизации при 100°C , с $50-70$
- предельная смешиваемость смолы с водой, при которой наблюдается коагуляция при 20°C (по объему) $1,2-1:10$

Получение кислых ортофосфатов металлов проводилось путем растворения соответствующих оксидов и гидроксидов в ортофосфорной кислоте. Синтезировали алюмохромфосфатный модификатор с мольным соотношением алюминия к хрому = 3:1. При синтезе хром(III)-содержащих модификаторов в качестве хромового сырья использовался оксид хрома(VI) – хромовый ангидрид, а в качестве восстановителя – формальдегид. Количество восстановителя рассчитывалось исходя из следующей химической реакции:



Для получения поливалентного по хрому алюмохромфосфатного модификатора снижали количество вводимого формальдегида на 25, 50, 75 и 100% от расчетного.

Нагревание и растворение исходных реагентов проводилось в лабораторном реакторе с принудительным перемешиванием, Температура смеси в реакторе задавалась по контактному термометру и поддерживалась автоматически.

Для оценки кинетических параметров отверждения КФ-МТ-15 использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), с помощью прибора Mettler Toledo марки DSC 823e/700. Измерения тепловых потоков на анализаторе ДСК проводили в закрытых алюминиевых тиглях, способных выдерживать давление паров до 2

МПа при различных скоростях нагрева (5,0; 10,0; 15,0 К/мин) и температурах от 25 до 200⁰С. Масса навесок образцов смол с модификатором (отвердителем) – 14...40 мг.

Результаты и их обсуждение

В работе рассмотрена гипотеза использовать в качестве модификаторов КФС кислые ортофосфаты алюминия и хрома, в которых часть Cr(VI) недовосстановлена. Данные модификаторы при изготовлении ДСтП должны выступать как отвердители (вместо хлористого аммония), так и реагентов способных взаимодействовать с формальдегидом.

На рис.1 представлена типичная зависимость изменения теплового потока от температуры.

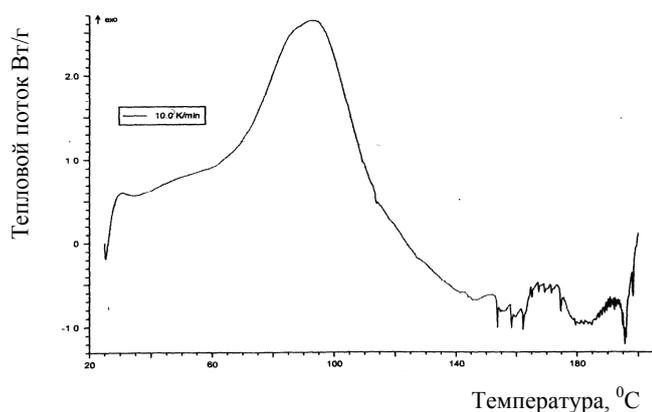


Рис. 1 – ДСК – кривая отверждения КФ-МТ-15 в температурном интервале от 25 до 200⁰С, модификатор АХФМ-50

На ДСК – кривых при различных скоростях нагрева образца (см. рис. 2) видно хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных (коэффициент корреляции более 0,96).

Для определения кинетических параметров процесса использовалась модель $A \rightarrow B$, при этом рассматривались следующие варианты порядка реакций: первого порядка, второго порядка, второго и n-го порядка с автоускорением.

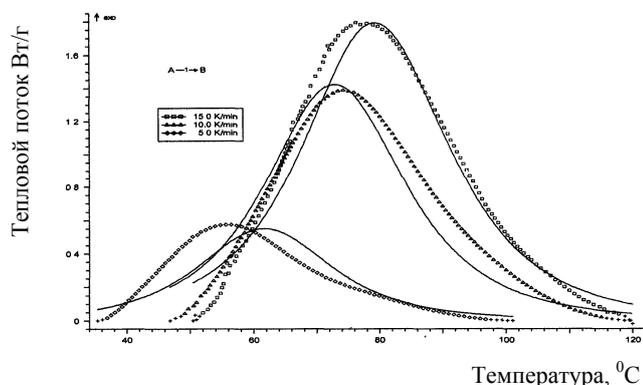


Рис. 2 – ДСК – кривые отверждения КФ-МТ-15, модификатор АХФМ-50

Наилучшим результатом является реакция n-го порядка с автоускорением (см. табл. 1).

Таблица 1 - Кинетические параметры отверждения КФ-МТ-15

Связующее		Log A	E _a , кДж/моль	Log K _{cat}	n	r ²
КФС	Модификатор (отвердитель)					
КФ-МТ-15	NH ₄ Cl	3,42	49,92	2,58	1,82	0,97
КФ-МТ-15	АХФМ-50	6,02	55,92	0,87	1,81	0,97
КФ-МТ-15	АХФМ-75	6,14	56,17	0,99	1,84	0,96

По найденным значениям кинетических параметров отверждения смолы рассчитаны зависимости калориметрической степени отверждения КФ-МТ-15 от времени при различных температурах. По данным зависимостям определено время отверждения при достижении 50% (t₅₀) и 90% (t₉₀) степени отверждения (см. табл. 2).

Таблица 2 - Времена достижения 50% и 90% степеней отверждения КФ-МТ-15 при различных температурах

Олигомерная система (КФС + модификатор)	t ₅₀ , мин			t ₉₀ , мин		
	100 ⁰ С	140 ⁰ С	160 ⁰ С	100 ⁰ С	140 ⁰ С	160 ⁰ С
КФ-МТ-15 + NH ₄ Cl	0,66	0,20	0,10	2,80	0,95	0,20
КФ-МТ-15 + АХФМ-50	0,33	0,05	0,03	1,40	0,20	0,08
КФ-МТ-15 + АХФМ-75	0,25	0,05	0,03	0,85	0,15	0,05

Полученные результаты показывают, что скорость отверждения системы КФ-МТ-15 и АХФМ выше и это должно привести к более полной степени отверждения при изготовлении ДСтП, чем при применении NH₄Cl.

Таким образом, использование карбамидоформальдегидной смолы КФ-МТ-15 и модификатора АХФМ-50 приводит к получению образцов ДСтП класса Е0, с уровнем выделения формальдегида меньше 4,5 мг/100 г плиты.

Литература

1. А.А. Эльберт Химическая технология древесностружечных плит. Лесная промышленность, Москва, 1984, С. 3-4.
2. Ю.Г. Доронин, С.Н. Мирошническо, М.М. Свиткина, Синтетические смолы в деревообработке, Лесная промышленность, Москва, 1987, С. 5.

3. Э. Роффаэль, Выделение формальдегида из древесностружечных плит, Экология, Москва, 1991, 160 с.
4. О.М. Подковыркина, Л.В. Демидова, В.Г. Бурындин, Б.П. Серeda, Лесной вестник (Вестник МГУЛ), 8, 57, 152-156 (2007).
5. С.Н. Пазникова. Дисс. канд. техн. наук. Ур. гос. лесотехнический ун-т, Екатеринбург, 1998, 151 с.
6. А. А. Якушкин. Автореф. дисс. канд. техн. наук. Московский гос. ун-т леса, Москва, 2008, 21 с.
7. О.Н. Кузнецова, В.П. Архиреев. Вестник Казанского технологического университета, 5, 90-94 (2008).

© **О. М. Подковыркина** – ст. препод. каф. общей и неорганической химии Уральского госуд. лесотехнич. ун-та, pdks@mail.ru; **В. Г. Бурындин** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии переработки пластических масс того же вуза, vgb@usfeu.ru; **О. В. Стоянов** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru; **А. В. Артемов** – канд. техн. наук, доц. каф. технологии переработки пластических масс Уральского госуд. лесотехнич. ун-та.