

Введение Карбамидоформальдегидные смолы (КФС) широко применяются в качестве связующих при изготовлении древесных композиционных материалов, а в производстве древесностружечных плит (ДСтП) они составляют около 90% всех применяемых смол. На кафедре ТППМ проводятся исследования по применению других связующих для изготовления ДСтП [1-5]. КФС обладают рядом недостатков: низкая гидролитическая стойкость; высокий уровень эмиссии формальдегида; достаточно небольшой срок их хранения (25-45 суток). Поэтому исследования, направленные на повышение срока хранения, являются актуальными [6]. Предварительные исследования показали, что введение хлористого магния в состав КФС марки КФ-МТ-15 приводит к медленному отверждению при повышенной температуре (95-100°C). Целью данной работы является исследование изменения функционального состава и свойств КФ-МТ-15 при длительном хранении в присутствии $MgCl_2$. Экспериментальная часть

Для изучения свойств КФС была использована промышленная смола марки КФ-МТ-15, изготовленная в ОАО «Уралхимпласт» г.Нижний Тагил со следующими характеристиками. Расход хлористого магния составил 1 % от массы сухой смолы, применялся в виде 20 % раствора. Расчет функционального состава КФ-МТ-15 с использованием ИК-Фурье спектроскопии проводился по работе [7]. Результаты и их обсуждение

С целью установления изменения свойств КФ-МТ-15 (с добавлением и без добавления хлористого магния) при хранении были проведены исследования, представленные в табл. 2. Полученные результаты указывают, что при хранении КФ-МТ-15 в течение 60 сут. происходит увеличение времени желатинизации, условной вязкости и уменьшение предельной смешиваемости смолы с водой и свободного формальдегида.

Таблица 1 - Физико-химические свойства КФ-МТ-15

Наименование показателя	Норма	ТУ 6-06-12-88
Результаты анализа	Массовая доля сухого остатка, %	66,0 + 2,0 68,0
Массовая доля свободного формальдегида, %	0,15 0,1	
Вязкость условная при 20°C по вискозиметру ВЗ-246 (сопло 4 мм), с	50-80	61
Время желатинизации при 100°C с 1% хлористого аммония, с	50-70	50
Предельная смешиваемость с водой, при которой наблюдается коагуляция, по объему	1:2 - 1:10	1:5
Внешний вид	Однородная суспензия	светло-желтого цвета без механических включений
Соответствует	Поведение КФС при хранении	можно объяснить следующими причинами.
КФС относятся к термореактивным олигомерам, имеющие в своей структуре амидные и метилольные группы. Наличие этих группировок приводит при хранении к протеканию следующих реакций:	Таблица 2 - Физико-химические свойства смолы марки КФ-МТ-15 в зависимости от срока хранения	Параметры
КФ-МТ-15	КФ-МТ-15 + $MgCl_2$	Срок хранения, сут.
7	21	35
60	7	21
35	60	1
1	2	3
4	5	6
7	8	9
Время желатинизации при 100°C с 1% хлористого аммония, с	50	51
54	60	56
54	64	73
Вязкость условная при 20°C по вискозиметру ВЗ-246, с	61	52
56	61	39
47	53	66
Предельная смешиваемость смолы с водой, при которой наблюдается коагуляция, по объему	1:5	1:4
1:3	1:3	1:5
1:4	1:3	1:3

Массовая доля сухого остатка, % 68 68 73 68 66 68 73 68 Массовая доля свободного формальдегида, % 0,1 0,6 0,6 0,6 0,1 0,9 0,5 0,5 Такое изменение содержания свободного формальдегида в КФ-МТ-15, по нашему мнению, связано с тем, что реакция карбамида с формальдегидом относится к обратимым реакциям: Поэтому при хранении КФС стремится к равновесному состоянию с выделением формальдегида. Введение хлористого магния в состав карбамидной смолы незначительно изменяет ее макропоказатели (см. табл.2). Для уточнения процессов, происходящих при хранении карбамидной смолы, проведены дополнительные исследования с использованием ИК-Фурье спектроскопии и был определен функциональный состав КФС при различных сроках хранения (табл.3).

Таблица 3 - Функциональный состав КФ-МТ-15 при различных сроках хранения по данным ИК-Фурье спектроскопии

Параметры КФ-МТ-15	КФ-МТ-15 + 1 % MgCl ₂	Срок хранения, сут. 7	Срок хранения, сут. 35	Срок хранения, сут. 7	Срок хранения, сут. 35
Содержание общего азота, %	22,1	22,1	22,0	22,0	22,0
Массовая доля сухого остатка КФ-МТ-15	0,68	0,76	0,67	0,74	0,74
Содержание общего азота в пересчете на сух.ост. КФС	32,5	29,1	33,0	29,9	29,9
Содержание общего азота, моль/кг абс.сух.смолы	23,2	20,8	23,6	21,3	21,3
Содержание метилольных групп, моль/кг абс.сух.смолы	6,9	7,1	5,5	5,5	5,5
Абсолютное содержание третичных амидогрупп, %	10,6	9,5	10,7	9,7	9,7
Содержание третичных амидогрупп, моль/кг абс.сух.смолы	7,6	6,8	7,7	6,9	6,9
Сумма первичных и вторичных амидогрупп, моль/кг абс.сух.смолы	15,7	14,0	15,9	14,4	14,4
Мольное соотношение суммы первичных и вторичных амидогрупп к метилольным группам	2,3	2,0	2,9	2,6	2,6

Введение хлористого магния в КФ-МТ-15 приводит к снижению содержания свободных метилольных групп (см. табл.3) за счет образования координационных связей с Mg²⁺, при этом их содержания не изменяется при хранении. Наоборот, показатель мольное соотношение суммы первичных и вторичных амидогрупп к метилольным группам в присутствии хлористого магния имеет большее значение, что увеличивает вероятность реакции (2), тем самым должно приводить к снижению эмиссии формальдегида из древесных композиционных материалов. Таким образом, введение хлористого магния в состав КФ-МТ-15 приводит к повышению стабильности при хранении и снижению ее токсичности.