

РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ УСКОРЕНИЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ КАРБАМИДОМЕЛАМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ

А. М. Истомин¹✉, Е. С. Бакунин¹, А. В. Рухов¹,
В. И. Истомина², И. А. Жабкина¹, М. С. Гончарова¹

*Кафедры: «Химия и химические технологии», andrewerer@mail.ru (1);
«Технологии и оборудование пищевых и химических производств»,
ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия*

Ключевые слова: время желатинизации; карбамидомеламинаформальдегидная смола; отвердители; поликонденсация.

Аннотация: Разработан композиционный (комплексный) отвердитель на основе оксалата мочевины и пероксодисульфата аммония для ускорения реакции поликонденсации олигомерных цепочек карбамидомеламинаформальдегидных смол, а также снижения времени желатинизации (отверждения) связующих клеевых составов при производстве древесно-стружечных материалов. Представлены рецептура добавки, возможные механизмы реакций поликонденсации олигомеров и получения отвердителя. Рассмотрен механизм действия добавки и ее влияние на общие технические характеристики смолы. Приведена зависимость времени желатинизации смолы от содержания отвердителя.

Введение

В настоящее время в Российской Федерации сформировалась развитая подотрасль производства древесных плит. За период с 2001 по 2016 гг. производство древесностружечных плит (ДСП) выросло с 2482 до 7400 тыс. м³. В целом заявленные новые мощности по производству ориентированно-стружечных плит (ОСП) до 2024 г. составляют 3,9 млн м³/год. За период с 2001 по 2016 гг. среднегодовые темпы роста выпуска плит ДСП составили 7,6 %, а плит ОСП – 19,1 % [1 – 4], что говорит об интенсивном развитии производства древесных плит.

Увеличение объемов производства древесных плит сопровождалось расширением их ассортимента. В больших объемах изготавливаются ДСП с улучшенными и специальными свойствами, такими как ДСП общего назначения типа Р2 пониженной токсичности класса эмиссии формальдегида Е0,5 [5, 6] и влагостойкие ДСП типа Р3, Р5, Р7 [5, 7]. Для их производства активно используются меламинакарбамидоформальдегидные смолы (МКФС).

Подобное увеличение спроса связано с широким развитием строительной отрасли и производства мебели, в которых используются ОСП, фанера и т.д.

По отношению к другим древесным пропиточным смолам, например, карбамидоформальдегидным смолам (КФС), МКФС обеспечивают повышенную влаго- и атмосферную стойкость, но имеют довольно низкую скорость отверждения на стадии горячего прессования плит, что снижает производительность [8].

Следовательно, проблемы медленной поликонденсации смол МКФС являются достаточно актуальными для предприятий деревообрабатывающей отрасли.

Подбор отвердителя

Сегодня на большинстве предприятий в качестве стандартных отвердителей применяется хлорид аммония NH_4Cl или сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, однако эффективность данных отвердителей невысокая, также наблюдаются экологические проблемы при их применении [2, 9, 10].

Представленный в исследовании отвердитель рекомендован для применения вместо стандартных отвердителей, добавляемых на производстве древесностружечных плит перед отверждением, вместо стандартных отвердителей NH_4Cl или $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Реакция образования оксалата мочевины представлена на рис. 1.

Образование оксалата мочевины происходит за счет взаимодействия с одной карбоксильной группой щавелевой кислоты, так как мочевина является слабым основанием и может взаимодействовать лишь с одним эквивалентом кислоты.

Предположительный механизм действия добавки основан на анализе строения молекул мономеров карбамидомеламиноформальдегидной смолы КМФ-К. Для щавелевой кислоты константы диссоциации по 1-й и 2-й ступеням соответственно равны $K_1 = 5,62 \cdot 10^{-2}$ и $K_2 = 5,37 \cdot 10^{-5}$ [11].

Щавелевая кислота является одной из сильнейших органических кислот, поэтому, несмотря на ее плохую растворимость, даже малые концентрации будут приводить к резкому снижению pH, и затем к нарушению сроков хранения КМФ смолы. При переводе щавелевой кислоты мочевиной в форму оксалата ее карбоксильная группа инактивируется молекулой мочевины и резкого падения pH не происходит. Присоединенная молекула мочевины также оказывает положительное влияние на реологические характеристики смолы, в результате взаимодействия функциональной группы мочевины и мономера КМФ смолы усиливается пластифицирующее действие, что приводит к сохранению оптимальной текучести смолы с отвердителем в течение времени. При температурном отверждении происходит растворение остатка оксалата и выделяется кислота за счет гидролиза его молекулы, по аналогии с моноуреидом фталевой кислоты [12, 13], щавелевая кислота за счет своей силы резко понижает pH и увеличивает скорость реакции поликонденсации олигомеров. Оксалат мочевины $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_6$ применяют в качестве вспенивающего агента. Данное свойство полезно при производстве древесностружечных плит, так как увеличивает удельную поверхность контакта смолы со стружками и прочность склеенных плит. Второй компонент композиционной добавки – персульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, который является латентным катализатором отверждения, взаимодействующим с выделяющимся формальдегидом с образованием муравьиной кислоты. Данный компонент выбран из-за наиболее высокого показателя кислотности его кислотного остатка, следовательно, диссоциация происходит более полно, и по закону Гульдберга–Вааге возрастает концентрация вещества, взаимодействующего с формальдегидом подобно реакции на рис. 2 [14].

Предположительный механизм реакций поликонденсации олигомеров представлен на рис. 3, а, б [15 – 18].

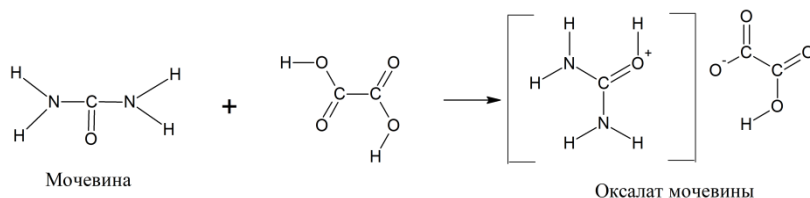
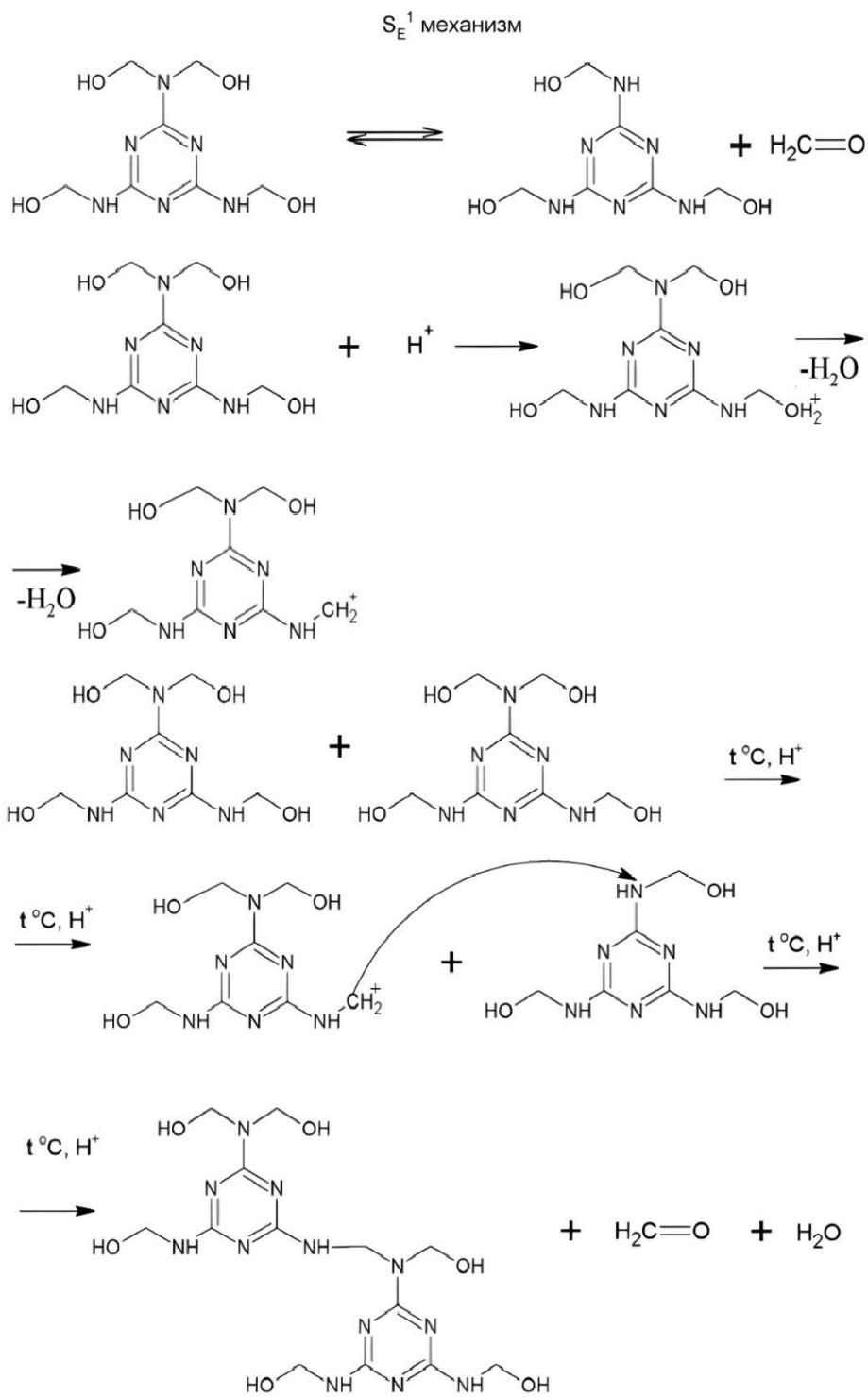


Рис. 1. Реакция получения оксалата мочевины



б)

Рис. 3. Окончание

Для приготовления добавки оксалата мочевины использовали реакцию между 20%-м насыщенным раствором шавелевой кислоты, который готовят при температуре 45 °С, и 40%-м водным раствором мочевины при температуре 25 °С. В результате взаимодействия образуется плохо растворимый в воде осадок, отделяемый фильтрованием, вследствие его сжимаемости. Одним из преимуществ данной добавки является доступное и недорогое сырье для ее получения.

Исследования проводились по методике полного двухфакторного двухуровневого эксперимента 2^2 [19, 20]. После получения данных проведен глубокий регрессионный анализ, и получена зависимость времени желатинизации от влияния двух факторов (веществ). Анализ экспериментальных данных, представленных в табл. 1, и расчет проводились с использованием программной среды Maple 14 [21]. Графики зависимостей времени желатинизации от концентраций компонентов представлены на рис. 4. Зависимости точно отражают реальный процесс, что подтверждается рассчитанным значением критерия Фишера, стандартное отклонение составляет 1,29. Проведя оценку значимости коэффициентов регрессии, сделаны выводы, что коэффициент, который характеризует взаимное влияние факторов (концентраций веществ) свойства продукта, незначителен. Следовательно, добавки действуют независимо друг от друга, и усиления или ослабления действия веществ по суперпозиционному или синергетическому закону не происходит.

Таблица 1

Зависимость между входными параметрами и значениями отклика

Номер состава	Массовые доли веществ, %		рН	Время желатинизации, с			
	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_6$		Номер эксперимента			Среднее значение
				1	2	3	
I	1	1	7	75	74	74	74,3
II	2	2	6	52	51	53	52
III	1,5	1,5	6	67	64	63	64,67
IV	1	2	6	68	65	63	65,33
V	2	1	6,5	64	61	60	61,67

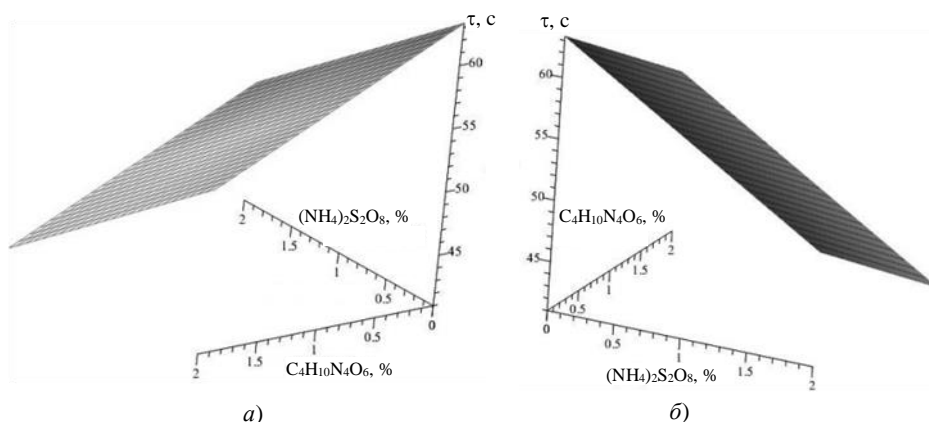


Рис. 4. Зависимости времени желатинизации от концентрации компонента персульфата аммония: а – оксалата мочевины, б – персульфата аммония

Заключение

Персульфат аммония работает за счет реакции с формальдегидом как латентный катализатор. Оксалат мочевины действует за счет прямого снижения pH.

Параметр условной вязкости сохраняется в пределах нормы несколько часов, поэтому данная добавка рекомендована к использованию непосредственно перед применением, так как в течение этого времени смола имеет удовлетворительную вязкость при снижении времени желатинизации на 25 с.

Исследуя данные построенных зависимостей и эксперимента, для использования рекомендована добавка состава V, которая содержит 2 масс. ед. персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 1 масс. ед. оксалата мочевины $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_6$. Также возможно применение добавки состава II с содержанием 2-х масс. ед. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и 2-х масс. ед. оксалата мочевины.

Список литературы

1. Соколова, Е. Г. Склеивание шпона при изготовлении низкотоксичной фанеры с применением клеев на основе карбамидомеламиноформальдегидных смол: дис. ... канд. техн. наук : 05.21.05 / Соколова Екатерина Геннадьевна. – Санкт-Петербург, 2011. – 150 с.

2. Меркулова, А. Ф. Применение композиционных отвердителей для ускорения процесса поликонденсации меламинокарбамидоформальдегидных смол / А. Ф. Меркулова, В. В. Васильев, С. Н. Вьюнков // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика. – 2018. – № 3. – С. 300 – 306.

3. Разработка технологии модификации карбамидоформальдегидных смол / Д. А. Перминова, В. С. Мальков, А. С. Князев, Э. М. Дахнави // Вестник технологического университета. – 2015. – №1. – С. 159 – 162.

4. Шалашов, А. П. Состояние и перспективы развития производства древесных плит в России / А. П. Шалашов // Древесные плиты: теория и практика: материалы 20-й Международ. науч.-практ. конф. (Санкт-Петербург, 15–16 марта 2017 года) ; под ред. А.А. Леоновича. – СПб., 2017. – С. 6 – 11.

5. Связующие вещества в производстве OSB плит. Статьи компании «Мерани» 20.02.2016. – Текст: электронный. – URL: <https://www.merani.ru/press-tsentr/stati/1089/> (дата обращения: 01.06.2023).

6. ГОСТ 10632–2014. Плиты древесно-стружечные. Технические условия. – Текст: электронный. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200110850> (дата обращения: 01.06.2023).

7. ГОСТ 32399–2013. Плиты древесно-стружечные влагостойкие. Технические условия. – Текст: электронный. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200107385> (дата обращения: 01.06.2023).

8. Пластификатор для полиэфирных смол – ортофталевая кислота. – Текст: электронный. – URL: https://www.polyпарк.ru/catalog/polyester-resins/category_plastifikator/ (дата обращения: 01.06.2023).

9. Влияние модификаторов на время отверждения фенолформальдегидного связующего для прессования фанеры при низкотемпературном режиме / Т. Н. Вахнина, А. А. Титунин, А. А. Федотов, И. В. Сусоева. // Лесотехнический журнал. – 2019. – № 4 – С. 99 – 108.

10. Варанкина, Г. С. Склеивание фанеры модифицированными клеями / Г. С. Варанкина, Д. С. Русаков, А. Н. Чубинский // Системы. Методы. Технологии. – 2015. – № 4. – С. 133 – 137.

11. Константы диссоциации некоторых кислот и оснований. – Текст: электронный. – URL: https://www.chemequ.ru/справочники/константы_диссоциации_кислот/ (дата обращения: 01.06.2023).

12. China Urea Formaldehyde Resin. – Текст: электронный. – URL: <https://www.huafumelamine.com/ru/china-urea-formaldehyde-resin/> (дата обращения: 01.06.2023).
13. Доронин, Ю. Г. Синтетические смолы в деревообработке : справочник / Ю. Г. Доронин, М. М. Свиткина, С. Н. Мирошниченко. – М. : Лесная промышленность, 1979. – 220 с.
14. Виршпа, З. Аминопласты / З. Виршпа, Я. Бжезиньский ; пер. с польск. И. В. Холодовой. – М. : Химия, 1973. – 343 с.
15. Карбамидо-формальдегидные меламино-формальдегидные смолы. – Текст: электронный. – URL: <https://chem21.info/info/309288/> (дата обращения: 01.06.2023).
16. Механизм получения меламиноформальдегидных и карбамидомеламиноформальдегидных смол. – Текст: электронный. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/mehanizm-polucheniya-melaminofomaldegidnyh-i-karbamidomelaminofomaldegidnyh-smol> (дата обращения: 01.06.2023).
17. Механизмы реакций нуклеофильного замещения, Бимолекулярное нуклеофильное замещение SN2 – Органическая химия. – Текст: электронный. – URL: https://studref.com/539614/matematika_himiya_fizik/mehanizmu_reaktsiy_nukleofilno_go_zamescheniya (дата обращения: 01.06.2023).
18. Фенолформальдегидные смолы : Химия онлайн. – Текст: электронный. – URL: <https://himija-online.ru/organicheskaya-ximiya/fenol/fenolformaldegidnye-smoly.html> (дата обращения: 01.06.2023).
19. Конопленко, Е. И. Планирование эксперимента: методические указания для студентов / Е. И. Конопленко, Н. К. Хореева, А. П. Лапуть. – М. : МГУПП, 2011. – 41 с.
20. Кузнецова, Е. В. Математическое планирование эксперимента : учебно-метод. пособие / Е. В. Кузнецова. – Пермь: Перм. гос. техн. ун-т, 2011. – 35 с.
21. Maple Essentials On-line Tour. – Текст: электронный. – URL: <http://old.exponenta.ru/soft/Maple/tour/3/3.asp> (дата обращения: 01.06.2023).

Development of a Complex Catalyst to Accelerate the Curing of Urea Melamine Formaldehyde Resin

A. M. Istomin^{1✉}, E. S. Bakunin¹, A. V. Rukhov¹,
V. I. Istomina², I. A. Zhabkina¹, M. S. Goncharova¹

*Departments: “Chemistry and Chemical Technologies”, andrewerer@mail.ru (1);
“Technologies and Equipment for Food and Chemical Production”,
TSTU, Tambov, Russia*

Keywords: gelatinization time; urea-melamine-formaldehyde resin; hardeners; polycondensation.

Abstract: A composite (complex) hardener based on urea oxalate and ammonium peroxodisulfate has been developed to accelerate the polycondensation reaction of oligomer chains of urea-melamine-formaldehyde resins, as well as to reduce the gelatinization (curing) time of binder adhesive compositions in the production of wood-based materials. The formulation of the additive, possible mechanisms of reactions of polycondensation of oligomers and the production of a hardener are presented. The mechanism of action of the additive and its influence on the general technical characteristics of the resin are considered. The dependence of the resin gelatinization time on the hardener content is given.

References

1. Sokolova E.G. *PhD of Candidate's thesis (Eng.)*, St. Petersburg, 2011, 150 p. (In Russ.)
2. Merkulova A.F., Vasilev V.V., Vyunkov S.N. [Application of composite hardeners for speed up the polycondensation process urea-melamine-formaldehyde resins], *Aktualnye napravleniya nauchnyh issledovanij XXI veka: teoriya i praktika* [Actual directions of scientific research of the XXI century: science and practice], 2018, no. 3, pp. 300-306. (In Russ., abstract in Eng.)
3. Perminova D.A., Malkov V.S., Knyazev A.S., Dahnavi E.M. [Development of modification technology urea-melamine-formaldehyde resins], *Vestnik tehnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2015, no. 1, pp. 159-162. (In Russ., abstract in Eng.)
4. Shalashov A.P.; Leonovich A.A. (Ed.). *Trudy 20 Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii* [Wood-based panels: theory and practice: Proceedings of the 20th International Scientific and Practical Conference], 15-16 March, 2017, St. Petersburg, 2017, pp. 6-11. (In Russ.)
5. <https://www.merani.ru/press-tsentr/stati/1089/> (accessed 01 June 2023).
6. <https://docs.cntd.ru/document/1200110850> (accessed 01 June 2023).
7. <https://docs.cntd.ru/document/1200110850> (accessed 01 June 2023).
8. https://www.polyпарк.ru/catalog/polyester-resins/category_plastifikator/ (accessed 01 June 2023).
9. Vahnina T.N., Titunin A.A., Fedotov A.A., Susoeva I.V. [Effect of modifiers on curing time phenol-formaldehyde binder for plywood pressing at low temperature], *Lesotekhnicheskij zhurnal* [Forest-technical journal], 2019, no. 4, pp. 99-108. (In Russ., abstract in Eng.)
10. Varankina G.S., Rusakov D.S., Chubinskij A.N. [Bonding plywood with modified adhesives], *Sistemy. Metody. Tehnologii* [Systems. Methods. Technology.], 2015, no.4, pp. 133-137. (In Russ., abstract in Eng.)
11. https://www.chemequ.ru/справочники/константы_диссоциации_кислот/ (accessed 01 June 2023).
12. <https://www.huafumelamine.com/ru/china-urea-formaldehyde-resin/> (accessed 01 June 2023).
13. Doronin Yu.G, Svitkina M.M., Miroshnichenko S.N. *Sinteticheskie smoly v derevoobrabotke: Spravochnik* [Synthetic resins in woodworking. Directory], Moscow, Lesnaya promyshlennost', 1979, 220 p. (In Russ.)
14. Virshpa Z, Bzhezinskij Ya. *Aminoplasty* [Amino resins], translated by I.V. Holodova, Moscow: Himiya, 1973, 343 p. (In Russ.)
15. <https://chem21.info/info/309288/> (accessed 01 June 2023).
16. <https://cyberleninka.ru/article/n/mehanizm-polucheniya-melaminoformaldegidnyh-i-karbamidomelaminoformaldegidnyh-smol> (accessed 01 June 2023).
17. https://studref.com/539614/matematika_himiya_fizik/mehanizmy_reaktsiy_nu_kleofilnogo_zamescheniya (accessed 01 June 2023).
18. <https://himija-online.ru/organicheskaya-ximiya/fenol/fenolformaldegidnye-smoly.html> (accessed 01 June 2023).
19. Konoplenko E.I., Horeeva N.K., Lapus' A.P *Planirovanie eksperimenta: metodicheskie ukazaniya dlya studentov* [Planning an experiment: guidelines for students], Moscow, MGUPP, 2011, 41 p. (In Russ.)
20. Kuznecova E.V. *Matematicheskoe planirovanie eksperimenta: uchebno-metod. posobie* [Mathematical planning of experiment. Educational and methodological manual], Perm', Permskij gosudarstvennyj tekhnicheskij universitet, 2011, 35 p. (In Russ.)
21. <http://old.exponenta.ru/soft/Maple/tour/3/3.asp> (accessed 01 June 2023).

Entwicklung eines komplexen Katalysators zur Beschleunigung der Aushärtung von Carbamid-Melamin-Formaldehydharz

Zusammenfassung: Es ist ein zusammengesetzter (komplexer) Härter auf Basis von Harnstoffoxalat und Ammonium-Peroxid-Sulfat entwickelt, um die Polykondensationsreaktion von Oligomerketten von Harnstoff-Melamin-Formaldehydharzen zu beschleunigen und die Gelatinierungszeit (Aushärtungszeit) von Bindemittel-Klebstoffzusammensetzungen bei der Herstellung von Holzwerkstoffen zu verkürzen. Die Formulierung des Additivs, mögliche Reaktionsmechanismen der Polykondensation von Oligomeren und die Herstellung des Härter sind vorgestellt. Es sind der Wirkungsmechanismus des Additivs und sein Einfluss auf die allgemeinen technischen Eigenschaften des Harzes berücksichtigt. Es ist die Zeitabhängigkeit der Verkleisterung des Harzes von dem Härtergehalt gegeben.

Élaboration d'un catalyseur complexe pour accélérer le durcissement de la résine urée mélamine formaldéhyde

Résumé: Est élaboré un durcisseur composite (complexe) à base d'oxalate d'urée et de peroxydisulfate d'ammonium pour accélérer la réaction de polycondensation des chaînes oligomères de résines urée-mélamine-formaldéhyde, ainsi que pour réduire le temps de gélification (durcissement) des compositions adhésives de liant dans la production des matériaux à base de bois. Sont présentés la formulation de l'additif, les mécanismes possibles de réactions de polycondensation d'oligomères et l'obtention d'un durcisseur. Sont considérés le mécanisme d'action de l'additif et son influence sur les caractéristiques techniques générales de la résine. Est donnée la dépendance temporelle de la gélification de la résine à partir du contenu du durcisseur.

Авторы: *Истомин Андрей Михайлович* – аспирант кафедры «Химия и химические технологии»; *Бакунин Евгений Сергеевич* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химия и химические технологии»; *Рухов Артем Викторович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химия и химические технологии»; *Истомина Валерия Игоревна* – студент; *Жабкина Инна Александровна* – аспирант кафедры «Химия и химические технологии»; *Гончарова Мария Сергеевна* – студент, ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия.