

УДК 541.64:542.954

## ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ ПРИ СТАРЕНИИ

© 1995 г. С. А. Вшивков\*, В. М. Балакин\*\*, Н. И. Коршунова\*\*,  
Е. В. Русинова\*, В. Н. Дубчак\*

\*Уральский государственный университет  
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

\*\*Уральский лесотехнический институт  
620032 Екатеринбург, Сибирский тракт, 37

Поступила в редакцию 27.01.94 г.

**Методами спектра мутности и седиментационно-диффузионного анализа измерены размеры надмолекулярных частиц и определены молекулярные характеристики карбамидоформальдегидных олигомеров при старении. В процессе старения протекает дополнительная поликонденсация олигомеров, проявляющаяся в увеличении их ММ, что приводит к росту размеров надмолекулярных частиц.**

Карбамидоформальдегидные олигомеры (КФО) широко используются в качестве связующих, клеящих веществ при производстве разнообразных древесностружечных материалов. Существенным недостатком таких олигомеров является их старение, приводящее к ухудшению эксплуатационных свойств, например к уменьшению способности склеивать другие вещества [1]. Для рационального регулирования процесса старения необходимы сведения об изменении строения олигомеров во времени. Данная работа посвящена анализу изменений спектров мутности и молекулярных параметров КФО в процессе их старения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали промышленные образцы олигомеров, характеристики которых приведены в табл. 1. В качестве растворителя использовали ДМСО квалификации х. ч. Чистоту растворителя контролировали по показателю преломления, значение которого удовлетворительно совпадало с табличными данными [2]. Растворы КФО в ДМСО готовили следующим образом: несколько

капель олигомера помещали в этанол, что приводило к полному осаждению КФО; водно-спиртовую смесь деканттировали, осадок сушили в течение 3 - 5 мин при остаточном давлении 5 мм рт. ст. при комнатной температуре и затем растворяли в ДМСО.

Простое обезвоживание КФО в вакууме даже при комнатной температуре приводило к дополнительной поликонденсации КФО, что проявлялось в увеличении их ММ на 1 - 2 порядка. Поэтому данную методику не применяли.

Структуру КФО изучали методом спектра мутности, теоретические основы которого разработаны Хеллером [3 - 5] и развиты Клениным с сотр. [6]. Для этой цели измеряли оптическую плотность  $D$  КФО в ДМСО на спектрофотометре СФ-4 и фотоэлектроколориметре ФЭК-56 на разных длинах волн  $\lambda$ . На основании зависимости  $lgD - lg\lambda$ , которая в диапазоне длин волн  $\lambda$  3640 - 5800 Å является линейной, определяли тангенс угла наклона прямой  $tg\alpha$ , являющийся сложной функцией размеров и относительного показателя преломления  $m = n_2/n_1$  ( $n_2, n_1$  – показатели преломления полимера и растворителя).

Таблица 1. Характеристики карбамидоформальдегидных олигомеров

Олигомер	Содержание сухого остатка, мас. %	Содержание свободного формальдегида, %	Условная вязкость, с (по ВЗ-4 при 293 К)		pH
			после изготовления	в конце гарантийного срока хранения	
КФ-0*	66	0.30	30 - 50	150	7.5 - 8.5
КФ-МТ-15*	65	0.15	50 - 80	200	7.5 - 8.5
КФ-015	54	0.20	30 - 45	-	7.0 - 8.5

\* Образцы производства ПО "Уралхимпласт".

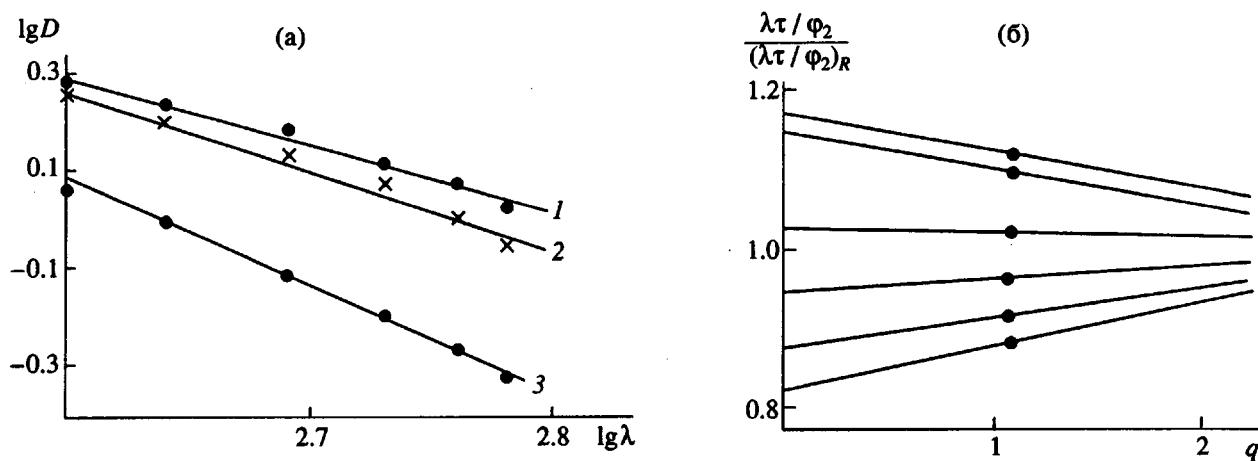


Рис. 1. Типичные зависимости  $\lg D - \lg \lambda$  для КФ-МТ-15 (а) и сопоставление теоретического спектра мутности (прямые) с экспериментальными данными (точки) для КФ-0 образец 6 (б). а: 1 – образец 2, 2 – образец 5, 3 – образец 3; б:  $m = 1.2$ ;  $p_R = 4$ ;  $q_R = 1.1$ .

Определив  $\operatorname{tg} \alpha$ , рассчитывали с помощью таблиц [6] параметр  $\alpha$  и радиус частиц

$$r_w = \lambda \alpha / 2\pi.$$

Величину  $n_2$  безводной КФО оценивали методом Фогеля [7], согласно которому показатель преломления вещества равен отношению молярной рефракции  $R$  к ММ звена макромолекулы

$$R = \sum R_{\text{групп}} = R_{\text{NHCO-}} + R_{\text{HN<}} + R_{\text{H}_2\text{C<}},$$

где  $R_i$  – вклад  $i$ -й группы в общую рефракцию. Значения  $R_i$  табулированы [7]. Полученная величина  $n_2$  составила 1.59. Рассчитанный по Фогелю показатель преломления для фенолформальдегидных олигомеров совпал с литературным значением [8]. Это свидетельствует о надежности расчетов.

Распределение надмолекулярных частиц (НМЧ) по радиусам рассчитывали с помощью функции, предложенной Хеллером

$$Cf(r) = (r - r_0) \exp \left[ - \left( \frac{r - r_0}{S} \right)^3 \right], \quad r \geq r_0,$$

$$Cf(r) = 0, \quad r < r_0.$$

Здесь  $Cf(r)$  – числа частиц в единице объема, имеющих размеры между  $r$  и  $r + dr$ ,  $C$  – константа нормировки,  $r_0$  – наименьший радиус НМЧ,  $S$  – параметр, пропорциональный ширине кривой распределения.

Значения  $r_0$  и  $S$  связаны с величиной  $(\tau \lambda / \phi_2)$  ( $\tau$  – мутность системы,  $\phi_2$  – объемная доля рассеивающих свет частиц в единице объема) через параметры  $p$  и  $q$ . Величины  $\tau \lambda / \phi_2$  как функции  $p$  и  $q$  рассчитаны для разных  $m$  и табулированы [4, 5], что дает возможность найти теоретический спектр приведенной мутности, т.е. зависимость  $[(\tau \lambda / \phi_2) / (\tau \lambda / \phi_2)_R]$  от  $q$  или  $p$  при разных  $\lambda$ .

Индекс  $R$  относится к одной из длин волн, произвольно выбранной и определяемой как характеристическая длина волны  $\lambda_R$ . Из серии рассчитанных спектров  $[(\lambda \tau / \phi_2) / (\tau \lambda / \phi_2)_R] = f(q)$  при  $p = \text{const}$  и  $[(\tau \lambda / \phi_2) / (\tau \lambda / \phi_2)_R] = f(p)$  при  $q = \text{const}$  выбирали тот, который наилучшим образом соответствовал экспериментальному  $[(\lambda D) / (\lambda D)_R]$ . Отвечающие такому совпадению  $p_R$  и  $q_R$  использу-

Таблица 2. Результаты измерения спектра мутности КФО

Образец, №	Олигомер	Время старения, сут	$r_w \times 10^7, \text{м}$
1	КФ-МТ-15	50	2.6
		120	3.8
		180	4.4
2	КФ-МТ-15	20	0.7
		30	2.2
		45	3.9
3	КФ-МТ-15	30	0.8
		40	1.8
		55	2.0
4	КФ-МТ-15	55	0.9
		65	1.6
		80	3.2
5	КФ-МТ-15	80	1.8
		90	2.2
		105	3.2
6	КФ-0*	10	0.85
		60	1.6
		90	3.8
7	КФ-015	10	1.3
		60	1.6
		90	1.7

\* При времени старения 10, 60 и 90 сут  $p_R = 1.0, 1.5, 4.0$ ;  $q_R = 0.25, 0.50, 1.10$ ;  $r_w \times 10^7 = 0.9, 1.5, 3.8 \text{ м}$  соответственно.

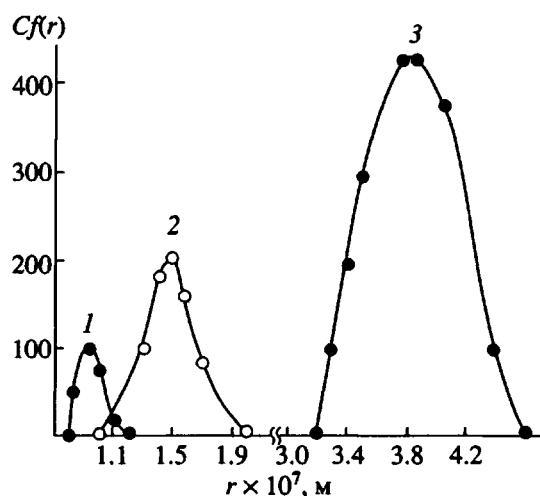


Рис. 2. Кривые распределения НМЧ по размерам для КФО при времени старения 10 (1), 60 (2) и 90 сут (3).



Рис. 3. Зависимость  $M_t/M_0$  от времени старения смолы: 1 — образец 1, 2 — образец 2, 3 — образец 5, 4 — образец 4, 5 — образец 3.

зовали для расчета кривой распределения НМЧ по радиусам. Из полученной кривой определяли наиболее вероятное значение радиуса частиц  $r_m$ , отвечающее максимуму данной кривой.

Для определения молекулярной массы КФО использовали варианты седиментационно-диффузионного равновесия в центробежном поле: метод Арчибальда [9] и метод Ван Холде, Болдуина [10]. Исследования проводили с помощью ультрацентрифуги МОМ-3170 при 298 К.

Таблица 3. Содержание свободного формальдегида в КФО

Олигомер	Время старения, сут	Содержание $\text{CH}_2\text{O}$ , мас. %
КФ-0	0 - 10	0.30
	30	0.22
	70 - 75	0.21
КФ-015	0 - 10	0.20
	30	0.15
	70 - 75	0.12

Для определения массовой доли свободного формальдегида в КФО использовали реакцию взаимодействия с сернистокислым натрием в кислой среде. Избыток кислоты оттитровывали раствором  $\text{NaOH}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены типичные зависимости  $\lg D - \lg \lambda$  и результаты расчета теоретического спектра мутности КФО. Рассчитанные средневзвешенные значения радиусов НМЧ  $r_w$  и кривые их распределения по размерам приведены в табл. 2 и на рис. 2. Следует отметить, что значения радиусов частиц  $r_w$  и  $r_m$ , рассчитанные различными методами, практически совпадают друг с другом. Из табл. 2 видно, что во всех изученных олигомерах существуют крупные НМЧ, радиус которых составляет тысячи ангстрем. Таким образом КФО представляют собой сложные коллоидные системы, в которых наряду с макромолекулами олигомеров существуют их ассоциаты. В процессе старения олигомеров наблюдается значительное (в 3 - 4 раза) увеличение размеров НМЧ. Этот процесс сопровождается существенным увеличением вязкости систем вплоть до потери ими текучести. Эти данные указывают на агрегирование НМЧ со временем в результате образования водородных связей между атомами водорода и неподеленными электронными парами атомов кислорода и азота, входящих в состав частиц КФО [1].

Следует отметить, что наряду с этим увеличивается число НМЧ и возрастает полидисперсность систем (рис. 2). Это возможно в том случае, когда в процессе старения уменьшается доля растворимой части КФО: молекулы КФО дополнительно вступают в реакцию поликонденсации, что приводит к понижению их растворимости. В пользу этого предположения свидетельствует уменьшение содержания свободного формальдегида в системе (табл. 3).

Дополнительная поликонденсация КФО должна привести к увеличению их ММ. На рис. 3 приведены данные об относительных величинах  $M_t/M_0$  КФО для разных времен старения (величину  $M_0$ , отвечающую ММ свежеприготовленной смолы, находили экстраполяционным путем). Из рис. 3 видно, что при старении КФС наблюдается возрастание ММ, причем эта зависимость описывается единой для всех изученных систем кривой.

Таким образом, при старении КФО протекают два процессы: дополнительная поликонденсация, приводящая к уменьшению доли растворимой части КФО в воде, и увеличение размеров НМЧ, вызванное как ухудшением растворимости из-за роста ММ олигомера, так и межмолекулярным взаимодействием, способствующим коагуляции частиц.

Обнаруженные закономерности объясняют известный факт ухудшения склеивающей способности КФО в процессе их старения. Действительно, крупные НМЧ КФО не могут проникать в субмикротрецины древесно-стружечных материалов; кроме того, агрегирование НМЧ приводит к росту микрогетерогенности отверженных смол, что как правило понижает их прочность [11].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Доронин Ю.Г., Мирошниченко С.Н., Святкина М.М. Синтетические смолы в деревообработке. М.: Лесная пром-сть, 1987. С. 221.
2. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы в химии. Л.: Химия, 1974. С. 400.
3. Heller W., Pangonis W.J. // J. Chem. Phys. 1957. V. 26. № 3. P. 498.
4. Wallach M.J., Heller W. // J. Chem. Phys. 1961. V. 34. № 5. P. 1789.
5. Heller W., Bhatnagar H.L., Nakagaki M. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 5. P. 1163.
6. Кленин В.И., Щеголев С.Ю., Лаврушин В.И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1977. С. 177.
7. Van Krevelen D.B. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. С. 414.
8. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1977. С. 1150.
9. Archibald W. // J. Phys. Coll. Chem. 1947. V. 51. № 6. P. 1205.
10. Van Holde K.E., Baldwin R.L. // J. Phys. Chem. 1958. V. 60. № 5. P. 734.
11. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978. С. 310.

## Aging-Induced Variations in the Structure and Properties of Carbamidoformaldehyde Oligomers

S. A. Vshivkov\*, V. M. Balakin\*\*, N. I. Korshunova\*\*,  
E. V. Rusinova\*, and V. N. Dubchak\*

\*Ural State University,  
pr. Lenina 51, Ekaterinburg, 620083 Russia  
\*\*Ural Forestry Institute, Russian Academy of Sciences,  
Sibirskii tract 37, Ekaterinburg, 620032 Russia

**Abstract** – The aging-induced variations in dimensions of supramolecular formations and molecular characteristics of carbamidoformaldehyde oligomers were studied by methods of turbidity spectrum and sedimentation-diffusion analysis. The aging leads to additional polycondensation of oligomers, which results in increasing size of supramolecular particles.