

УДК 678.652.41.21:62.

**Мубаракшина Л.Ф.** – кандидат технических наук, ассистент

E-mail: [mlfkazan@rambler.ru](mailto:mlfkazan@rambler.ru)

**Абдрахманова Л.А.** – доктор технических наук, профессор

E-mail: [laa@kgasu.ru](mailto:laa@kgasu.ru)

**Хозин В.Г.** – доктор технических наук, профессор

E-mail: [khozin@kgasu.ru](mailto:khozin@kgasu.ru)

**Зарипова В.М.** – аспирант

**Казанский государственный архитектурно-строительный университет**

## НАНОМОДИФИКАЦИЯ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ\*

### АННОТАЦИЯ

Рассмотрены потенциальные нанонаполнители карбаминоформальдегидных смол из числа гидрозолей, содержащих наноразмерные частицы оксидов металлов. Разработаны карбаминоформальдегидные смолы и пенопласты на их основе, модифицированные алюмозолом, и изучены их основные технологические и эксплуатационные свойства. Проведены исследования пористой структуры карбамидных пенопластов. Установлены технологические особенности введения алюмозоля в пенокомпозицию.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** карбаминоформальдегидная смола, карбамидный пенопласт, наномодификация, алюмозоль.

**Mubarakshina L.F.** – candidate of technical sciences, assistant

**Abdrahmanova L.A.** – doctor of technical sciences, professor

**Khozin V.G.** – doctor of technical sciences, professor

**Zaripova V.M.** – post-graduate student

**Kazan State University of Architecture and Engineering**

## NANOMODIFICATION UREA-FORMALDEHYDE RESINS FOR MANUFACTURE OF BUILDING MATERIALS

### ABSTRACT

Are considered potential nanofillers urea-formaldehyde resin from number hydrosol containing nanodimensional particles of metals. Are developed urea-formaldehyde resin and foams on their basis, modified of aluminum lime, and their basic technological and operational properties are investigated. Researches of porous structure urea-formaldehyde foams are lead. Technological features of introduction the aluminum lime in foam are established.

**KEYWORDS:** urea-formaldehyde resin, urea-formaldehyde foam, nanomodification, aluminum lime.

Карбаминоформальдегидные смолы – самые дешевые и крупнотоннажные среди других термореактивных смол и широко применяемых для изготовления пенопластов, древесностружечных и древесноволокнистых плит, а также фанеры, специальных влагопрочных сортов бумаги и картона. Однако их существенным недостатком является хрупкость и жесткость, что негативно отражается на долговечности, эксплуатационных и физико-механических показателях строительных материалов и изделий на их основе. Существенным технологическим недостатком карбаминоформальдегидных смол является усадка при отверждении.

Известно большое количество работ, заключающихся в химической модификации карбаминоформальдегидных смол на стадии синтеза [1-3]. Здесь достигнуты достаточно большие успехи: создано и производится множество модифицированных смол, однако их применение

---

\* Работа выполнена в рамках реализации Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (государственный контракт 16.740.11.0026 от 01.09.2010 г.).

приводит к незначительным эффектам упрочнения строительных материалов на их основе. В основном, модификация направлена на снижение выделения формальдегида при эксплуатации.

Среди различных путей улучшения свойств полимерных строительных материалов наиболее эффективным может стать тонкодисперсное и нанонаполнение, направленное на улучшение структуры и свойств самой полимерной матрицы (связующего).

Ранее нами была установлена возможность высокого наполнения (до 40 масс.%) пенопласта на основе карбаминоформальдегидной смолы ультратонкодисперсными частицами. При этом практически не меняется вязкость и время гелеобразования пенomассы, что позволяет формировать ячеистую структуру, реализующую свойства высоконаполненной полимерной матрицы, а именно: увеличение прочности в 10 раз, снижение усадки в 9 раз и сорбционное увлажнение в 2,5 раза [4].

Дальнейшая работа направлена на изучение наномодифицирования карбаминоформальдегидных смол гидрозолями, содержащими наночастицы оксидов металлов (кремния и алюминия), для снижения эмиссии формальдегида, повышения химической стойкости и теплостойкости, улучшения механических свойств и долговечности отвержденных композитов на основе карбаминоформальдегидных связующих и строительных материалов на их основе.

В работах [5, 6] представлены данные о модификации карбаминоформальдегидных смол жидкими стеклами. Сложность таких систем состоит в том, что увеличение pH за счет жидкого стекла препятствует реакции поликонденсации смолы. Величина pH системы должна находиться в пределах 4-5. По той же причине в присутствии кремнезоля, для которого характерно значение pH более 10, не удалось получить наномодифицированную смолу со стабильными свойствами.

Наиболее эффективным нанонаполнителем оказался алюмозоль – золь оксида алюминия, представляющий собой коллоидную систему с наноразмерными частицами и pH=4,7. Содержание оксигидроксида алюминия – 0,24 %. Плотность – 1,013 г/см<sup>3</sup>. С помощью анализатора распределения размеров частиц методом рассеяния лазерного света HORIBA LA-950 был определен диаметр мицелл алюмозоля – 50-80 нм (рис. 1).

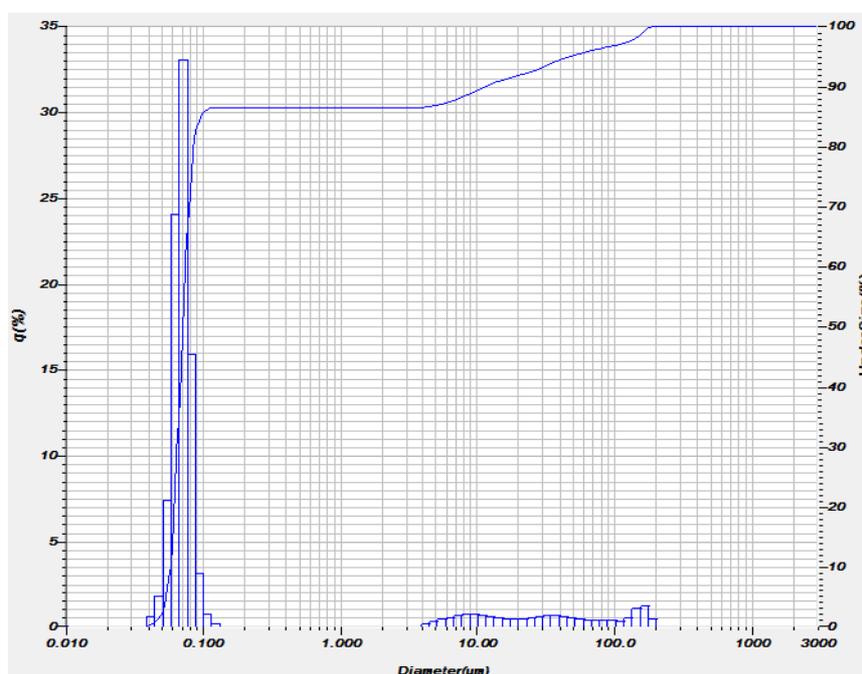


Рис. 1. Распределение частиц алюмозоля по размерам

Наномодифицированный карбамидный полимер получали следующим образом. На первой стадии смешивали карбаминоформальдегидную смолу с алюмозолем в течение 1 минуты с помощью лабораторной мешалки (2000 об/мин). Затем добавляли ортофосфорную кислоту, перемешивали еще 30 секунд и заливали в формы-цилиндры диаметром 1,5 см и высотой 3 см. Отверждали образцы при нормальных условиях в течение 24 часов, после чего расплубливали и выдерживали при тех же условиях еще двое суток.

Основным технологическим параметром является время гелеобразования карбамидоформальдегидного связующего, которое при введении кислого алюмозоля ( $\text{pH} = 4,7$ ) сокращается, но при этом вязкость смолы остается неизменной.

На рис. 2 представлены зависимости плотности, прочности отвержденного карбамидного полимера от содержания алюмозоля. Зависимости прочности на сжатие и плотности коррелируют между собой и носят экстремальный характер. Оптимальная концентрация составила 3 масс.%, при которой наблюдается наибольший коэффициент конструктивного качества, равный 2,5, что в 2 раза больше, чем у немодифицированного карбамидного полимера.

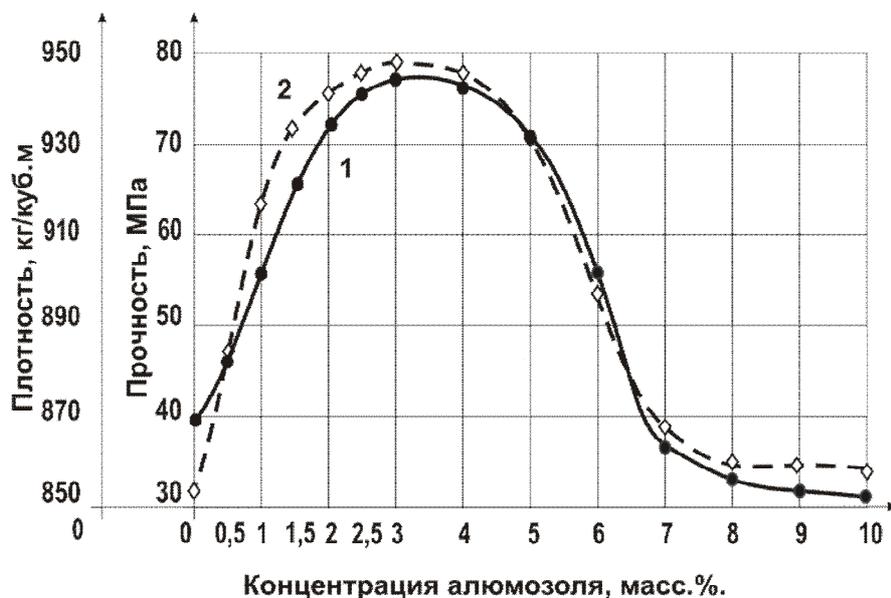


Рис. 2. Зависимость плотности (кривая 1) и прочности карбамидоформальдегидного полимера (кривая 2) от концентрации алюмозоля

Процесс поликонденсации карбамидного полимера сопровождается выделением воды и формальдегида, что приводит к значительной усадке. В процессе отверждения контролировалась потеря массы образцов. При концентрации алюмозоля 1,5 масс.% наблюдается резкое снижение динамики удаления влаги (до 35 %) в процессе сушки уже отвержденного материала (после первых 10 часов), что приводит к уменьшению линейной усадки наполненных полимеров и отсутствию трещинообразования.

Эффект от наномодифицирования карбамидоформальдегидных смол, вероятно, заключается в том, что ультрадисперсные частицы алюмозоля заполняют структурные дефекты межфазных границ и локальные неплотности материала (топологический эффект) и, обладая при этом высокой адсорбционной и химической активностью, образуют физические и химические связи с окружающими элементами, вызывая эффект усиления и уплотнения. В результате структурный элемент ослабления превращается в усиливающий и уплотняющий центр, обеспечивающий резкий прирост прочности при потенциально меньших объемных долях.

Во второй части работы исследовалось влияние алюмозоля на свойства карбамидного пенопласта, который наряду с хорошими тепло-, звукоизоляционными свойствами, высокой технологичностью, доступностью и низкой стоимостью сырья и негорючестью обладает низкой прочностью и значительной усадкой.

Технология изготовления пенопласта заключается во введении смолы в кислую пену с последующим отверждением системы. При модификации карбамидных пенопластов тонкодисперсными порошкообразными наполнителями оптимальным (не приводящим к резкому снижению кратности вспенивания) и более технологичным способом введения было предварительное приготовление суспензии порошка в смоле.

Ввиду того, что алюмозоль имеет кислый  $\text{pH} = 4,7$ , что приводит к поликонденсации смолы, был выбран другой способ изготовления наномодифицированного пенопласта, заключающийся в введении алюмозоля в кислый пенообразующий раствор, состоящий из алкилбензосульфокислоты

(ПАВ), ортофосфорной кислоты (катализатор отверждения) и воды. При этом кратность вспенивания и стабильность пены не снижаются.

Введение алюмозоля не оказывает значительного влияния на технологические параметры переработки пенопласта (время гелеобразования сокращается незначительно, а кратность вспенивания не меняется), в качестве основных критериев оптимальных составов были выбраны плотность и прочность на сжатие при 10%-ной деформации карбамидных пенопластов, которые изменяются экстремально (рис. 3).

Максимум прочности при 10%-ной деформации соответствует 1,5-2 масс.% алюмозоля. Оптимальное количество алюмозоля, равное 2,5-3 масс.%, было выявлено по коэффициенту конструктивного качества, соответствующему максимальной прочности при минимальной плотности пенопласта.

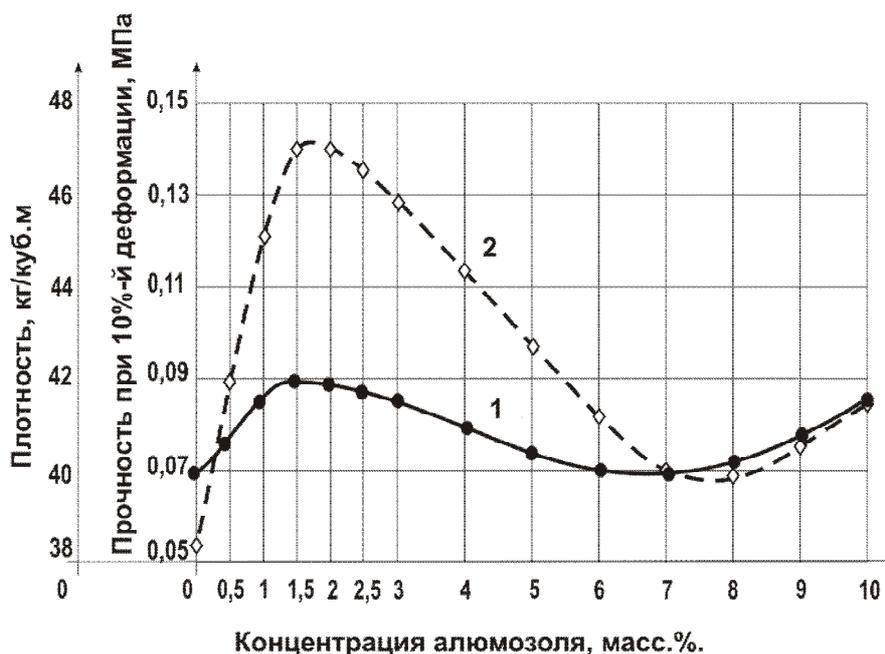


Рис. 3. Зависимость плотности (кривая 1) и прочности при 10%-ной деформации карбамидного пенопласта (кривая 2) от концентрации алюмозоля

Свойства пенопластов зависят как от свойств полимерной матрицы, так и от характера ячеистой структуры, т.е. её морфологии. Микроскопические исследования пористой структуры модифицированных алюмозолом карбамидных пенопластов проводились на поляризационном оптическом микроскопе Axioscop 40 Pol (Carl Zeiss). На рис. 4 представлены микроскопические снимки немодифицированного карбамидного пенопласта (а) и пенопласта, модифицированного алюмозолом (б). В последнем случае наблюдается равномерная структура с меньшим размером пор, что положительным образом отражается на теплозащитных характеристиках пенопласта и приводит к снижению сорбционного увлажнения из-за отсутствия капилляров Гиббса треугольного сечения, обуславливающих высокое капиллярное водопоглощение.

В таблице представлены составы и показатели свойств пенопластов. Указанный в табл. состав карбамидного пенопласта, модифицированного алюмозолом, характеризуется высоким комплексом технологических и технических показателей, а именно: повышенной прочностью на сжатие (в 2,5 раза больше, по сравнению с ненаполненным аналогом), низким сорбционным увлажнением (меньше на 30 %), при сохранении высоких теплозащитных свойств (коэффициент теплопроводности 0,032 Вт/(м.К)). Неорганическая природа алюмозоля обуславливает сохранение высокой пожаробезопасности пенопласта.

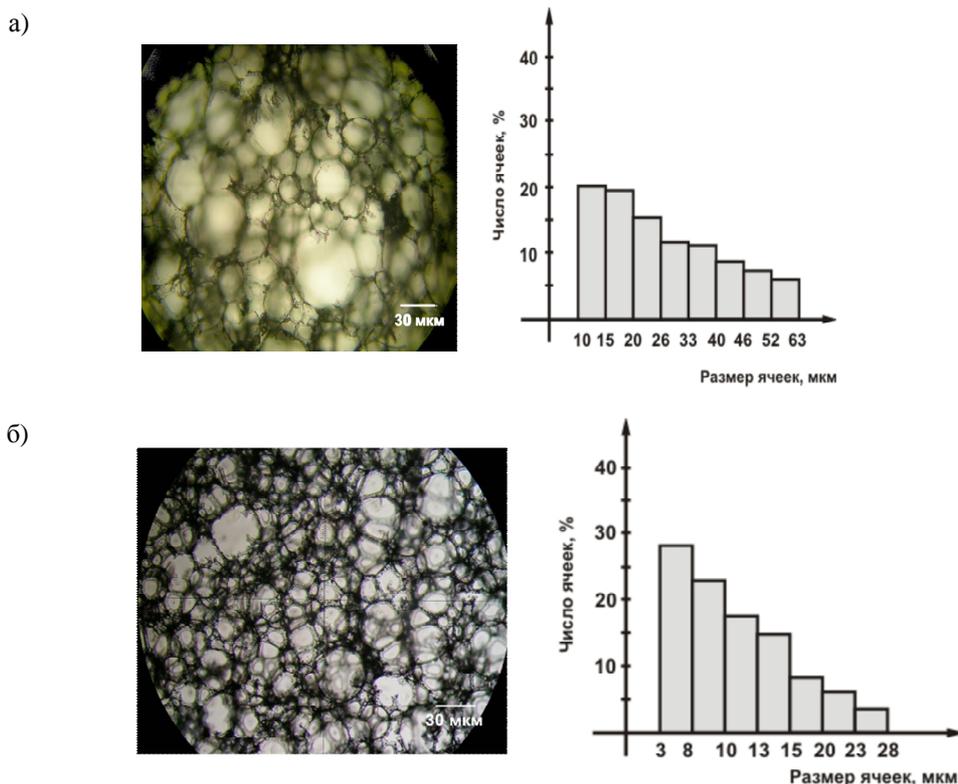


Рис. 4. Микрофотографии и гистограммы распределения ячеек по размерам немодифицированного карбамидного пенопласта (а) и модифицированного алюмозолом (б)

Таблица

**Свойства карбамидных пенопластов**

Показатель	Составы, масс. %	
	КФС –100; АБСК-0,6; ортоф. кислота (74 %) –1,5	КФС – 100; АБСК-0,6; ортоф. кислота (74 %) – 2,25; алюмозоль – 2,5
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	40	42
Прочность на сжатие при 10%-ной линейной деформации, МПа	0,06	0,15
Сорбционное увлажнение за 24 часа, масс. %	13	4
Коэффициент теплопроводности, Вт/ (мК)	0,034	0,033
Коэффициент конструктивного качества	1,0	3,2

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Алексеев В.Е. Производство карбамидоформальдегидных смол // Пластические массы, 2004, № 5. – С. 46-48.
2. Кандырин Л.Б., Копырина С.Е., Кулезнева В.Н. Исследование свойств смесей промышленных терморезистивных смол // Пластические массы, 2001, № 4. – С. 43-46.
3. Салазкин С.Н., Шитиков В.К., Мачуленко Л.Н., Нечаев А.И., Шершнева В.О., Полищук О.Ф. Модификация карбамидоформальдегидных смол фенолами различного строения // Пластические массы, 2000, № 10. – С. 24-26.
4. Мубаракшина Л.Ф. Усиление карбамидных пенопластов активными наполнителями // Автореферат канд. дисс. на соиск. степени канд. тех. наук. – Казань, 2008. – 22 с.
5. Солдатов Д.А., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г. Модифицированное связующее на основе карбамидоформальдегидных смол для теплоизоляционных материалов из отходов деревообработки // Матер. междун. НТК «Проблемы строительного материаловедения и новые технологии», ч. 2. – Белгород, 2000. – С. 374-378.
6. Хозин В.Г., Солдатов Д.А., Абдрахманова Л.А. Каркасно-волоконные композиты для теплоизоляции в строительстве // Изв. вузов. Строительство, 1999, № 8.