

УДК 678.652.41.21:62.

Мубаракшина Л.Ф. – кандидат технических наук, старший преподаватель

E-mail: mlfkazan@gambler.ru

Абрахманова Л.А. – доктор технических наук, профессор

E-mail: laa@kgasu.ru

Крадинова А.Е. – студент

E-mail: bo93om@yandex.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1

Суперконцентраты для усиления строительных материалов на основе карбамидоформальдегидных смол

Аннотация

Рассмотрена возможность модификации карбамидоформальдегидных смол разрабатываемыми суперконцентратами с целью получения строительных материалов с усиленными эксплуатационно-техническими свойствами. Осуществлен выбор компонентов и освоены новые методы получения суперконцентратов на основе природного и техногенного сырья. Главным преимуществом использование разработанных суперконцентратов является дешевизна, возможность использования без изменения технологии производства древесно-полимерных композитов на основе карбамидоформальдегидных смол и сокращение времени их прессования, т.е. увеличения производительности предприятия. При этом снижение эмиссии формальдегида наряду с улучшением эксплуатационно-технических свойств повышает конкурентоспособность на рынке древесных плит.

Ключевые слова: суперконцентрат, карбамидоформальдегидная смола, наномодификация, древесно-стружечная плита.

На основе дешевых недефицитных карбамидоформальдегидных смол производится широкий ряд строительных материалов: древесно-полимерные композиты (древесно-стружечные (ДСП), ориентированно-стружечные (ОСП) и древесноволокнистые плиты (ДВП), фанера, лакокрасочные материалы, клеи и теплоизоляционные материалы (карбамидный пенопласт)). Однако для карбамидоформальдегидных смол, используемых для производства строительных материалов, свойственны следующие недостатки: невысокая прочность и водостойкость; недостаточная стабильность формы и размеров при перепадах температур, токсичность и усадка.

Современные методы рецептурно-технологической модификации карбамидоформальдегидных смол практически исчерпали себя, т.к. прирост показателей обычно находится в пределах 10-30 %. Литературный материал свидетельствует о том, что эксплуатационно-технические характеристики полимерных строительных материалов могут быть улучшены их физической модификацией, в частности наполнением [1-2].

Возможность синтеза карбамидоформальдегидных смол безгранична, но технико-экономическая целесообразность ставит пределы его практической реализации, уступая место большим возможностям физико-химической и физической модификации.

В случае строительных материалов на основе карбамидоформальдегидных смол остро стоит проблема оптимизации технологических и максимизации эксплуатационных свойств. Строительные материалы на основе карбамидоформальдегидных смол имеют специфические особенности, связанные с условиями эксплуатации, поэтому требуют и несколько иных подходов их модификации, нежели традиционные.

Нами рассматривается возможность создания комплексных суперконцентратов, для модификации карбамидоформальдегидных смол с целью усиления свойств строительных материалов на их основе.

В различных научных журналах и технической литературе представлена обширная информация о модификации карбамидоформальдегидных смол [3-5]. Основными целями модифицирования карбамидоформальдегидных полимеров являются: повышение прочности, снижение водопоглощения и усадочных деформаций, уменьшение

содержания свободного формальдегида и повышение пожаробезопасности строительных материалов на их основе (древесностружечные и древесноволокнистые плитные материалы, фанера и карбамидные пенопласты и др).

Однако большинство из них основано на химической модификации смолы в процессе синтеза, что является дорогостоящей альтернативой предлагаемой в работе модификации суперконцентрами.

Таким образом, целью НИР являлось создание комплексных полифункциональных модификаторов – суперконцентратов, состоящих из смесевых наполнителей, в том числе наноразмерных в виде гидрозолей оксидов металлов и металлургического шлака, применение которых улучшит физико-механических характеристик и снизит эмиссию формальдегида при эксплуатации древесно-полимерных композитов.

Для разработки древесно-полимерных композитов, в частности древесностружечных плит (ДСП), на основе карбамидоформальдегидных смол осуществлен выбор модификаторов, входящих в состав суперконцентратов. Анализ химического, минерального, и гранулометрического состава наполнителей позволил выдвинуть рабочие гипотезы о механизме влияния наполнителей на комплекс технологических и эксплуатационных свойств карбамидоформальдегидных связующих. Наиболее эффективными модификаторами являются ультратонкодисперсный металлургический шлак и алюмозоль – золь оксида алюминия, представляющий собой коллоидную систему с наноразмерными частицами и $pH=4,7$.

Осмоление стружки при производстве ДСП существенно влияет на качество плит качество плит и экономические показатели их производства, так как стоимость связующего составляет 25...30 % себестоимости плит, а содержание связующего определяет их физико-механические свойства. Качественное смешивание характеризуется равномерностью распределения связующего по поверхности древесных частиц. Достичь этого довольно трудно, так как объем связующего очень мал по сравнению с объемом и поверхностью стружки.

Таким образом, выбор наполнителей, входящих в состав суперконцентратов для ДСП должен быть обусловлен: толщиной клеевого слоя на поверхности стружки; режимами прессования плит (температура и давления) и отсутствием влияния на склеивающие свойства связующего.

Ввиду того, что прессование ДСП происходит при температуре от 190 до 230 °С в состав суперконцентрата целесообразнее вводить наполнители неорганической природы. Кроме того, так как толщина слоя связующего на стружке от 5 до 12 мкм главным критерием отбора наполнителей в составе суперконцентратов является гранулометрический состав.

Таким образом, в качестве модификаторов, входящих в состав суперконцентратов, были выбраны алюмозоль, металлургический шлак и тонкодисперсная перлитовая пыль (фракция до 25 мкм).

Исследование влияния выбранных наполнителей на карбамидный полимер позволило установить оптимальные концентрации модификаторов, с точки зрения возможности получения на их основе ДСП с улучшенными технологическими и эксплуатационно-техническими характеристиками.

Из табл. 1 видно, что модифицированные разработанными суперконцентрами карбамидные связующие, характеризуется большей прочностью на сжатие (в 3 раза больше), меньшей усадкой (в 5 раз меньше) и водопоглощением (в 2,5 раза меньше) и меньшим содержанием свободного формальдегида (в 3,3 раза меньше).

Исследование влияния разработанных суперконцентратов на технологические свойства ДСП позволило установить оптимальное количество суперконцентрата 1-2 масс.% от массы связующего. При этом вязкость связующего не превышающая 25 секунд по вискозиметру ВЗ-4; жизнеспособность карбамидоформальдегидной смолы 3,2 месяцев; время отверждения при горячем прессовании в присутствии катализаторов (при прочих равных условиях) составило 85-90 сек., что на 25 % сокращает время прессования ДСП на не модифицированном связующем (табл. 1).

Таблица 1

Свойства карбамидоформальдегидного связующего от содержания суперконцентрата

| Наименование показателя | Содержание суперконцентрата, масс. % | | | | |
|------------------------------------|--------------------------------------|----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Вязкость по вискозиметру ВЗ-4, сек | 20 | 23 | 26 | 30 | 31 |
| Время прессования, сек | 85 | 90 | 110 | 120 | 125 |
| Жизнеспособность, месяц | 3,2 | 3 | 2,7 | 2,5 | 2,0 |

Производители ДСП заинтересованы в изготовлении высококачественных плит с минимальной плотностью, что создает предпосылки для уменьшения расхода сырья.

Физико-механические показатели плит плотностью от 550 кг/м² до 820 кг/м² должны соответствовать нормам, указанным ГОСТ 10632-2007 [6].

Введение суперконцентратов в состав карбамидоформальдегидного не оказывает влияния на плотности. При этом наблюдается резкий прирост прочности на изгиб на 65 %. Данный результат коррелирует с увеличением физико-механических свойств карбамидоформальдегидного связующего при введении разработанного суперконцентрата.

Предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти, на 17 % превышает нормируемого значения.

Удельное сопротивление выдергиванию шурупов увеличивается на 16 %.

Одним из основных показателей ДСП является водопоглощение. Низкая водостойкость карбамидоформальдегидных связующих обуславливает высокое водопоглощение и разбухание ДСП.

Введение суперконцентратов позволяет снизить водопоглощение на 63 %.

Низкое водопоглощение обуславливает более низкое разбухание в воде по толщине плит. Разбухание в воде по толщине плит, изготовленных с использованием карбамидоформальдегидных смол, модифицированных разработанными суперконцентратами, на 50 % меньше, чем у образцов, изготовленных без добавления суперконцентратов.

Сопоставление результатов испытания ДСП, изготовленных на основе модифицированных суперконцентратами карбамидоформальдегидных смол с нормируемыми показателями показывает, что введение разработанных суперконцентратов позволяет получить плиты с более высокими показателями по всем исследованным параметрам (табл. 2).

Было установлено, что присутствие равномерно распределенных в объеме связующего частиц металлургического шлака уменьшает время прессования ДСП из-за увеличения градиента температуры вблизи металлических частиц, что в свою очередь способствует более полной поликонденсации карбамидоформальдегидного связующего, т.е. уменьшению свободных метилольных групп, и, как следствие, уменьшению количества свободного формальдегида, выделяющегося при производстве и эксплуатации ДСП.

Присутствие кислого алюмозоля, играющего роль дополнительного катализатора отверждения, также приводит к сокращению времени прессования, что экономически целесообразно. Однако, в присутствии кислого алюмозоля (более 1,5 масс.%) резко сокращает время жизнеспособность связующего с 3 до 1,5-2 часов. Жизнеспособность связующего, содержащего металлургический шлак, остается неизменной.

Улучшение эксплуатационно-технических свойств ДСП, изготовленных на основе карбамидоформальдегидных смол, модифицированных разработанными суперконцентратами, возможно объяснить, как усилением свойств самого карбамидоформальдегидного связующего (увеличение прочности и снижение водопоглощения, что можно объяснить большей однородностью микроструктуры связующего), так и улучшение технологических параметров производства ДСП при введении разработанных суперконцентратов (лучшая смачиваемость древесной стружки связующим, сокращение времени прессования и увеличение жизнеспособность связующего).

Отдельно стоит отметить, результаты испытаний ДСП, модифицированных суперконцентратами, на содержание свободного формальдегида. Исследования показали,

что выделение формальдегида не превышает $0,110 \text{ мг/м}^3$, а это норма EN 312:2010. Исследование ДСП перфораторным методом подтвердило соответствие классу эмиссии E 0.5, т.е. не более 4 мг/100 г абс. сухой плиты.

Оптимальным составом разработанного суперконцентра для ДСП является: алюмозоль – 1 масс.%; металлургический шлак – 17 масс.% и парафиновая эмульсия (до 1 масс.%), придающая гидрофобизирующие свойства ДСП. Все концентрации приведены на 100 масс. % смолы. Перлитовая пыль исключили из состава суперконцентрата для ДСП, так как ее присутствие осложняет регулирования процесса осомления. Площадь связующих контактов между древесными частицами в присутствии перлитовой пыли минимальна, что приведет к ухудшению физико-механических свойств ДСП.

Таблица 2

Свойства древесно-стружечных плит

| Наименование показателя | Норма для древесно-стружечных плит ГОСТ 10632-2007 | | ДСП на основе карбамидоформальдегидной смолы, модифицированной суперконцентратом |
|--|--|----------------------|--|
| | П-А | П-Б | |
| Влажность, % нижний предел верхний предел | 5 13 | 5 13 | 6 9 |
| Разбухание по толщине: за 24 ч (размер образцов 100X100 мм), %, (Тв) | 22 | 33 | 14-18 |
| Предел прочности при изгибе, МПа, для толщин, мм (Тн): от 8 до 12 от 13 до 19 от 20 до 30 | 18 16 14 | 16 14 12 | 52 45 38 |
| Предел прочности при растяжении перпендикулярно пластине плиты, МПа, для толщин, мм (Тн): от 8 до 12 от 13 до 19 от 20 до 30 | 0,35 0,30 0,25 | 0,30 0,30 0,25 | 0,29-0,26 0,26-0,27 0,21-0,22 |
| Удельное сопротивление выдергиванию шурупов, Н/мм ² (Тн): из пласти из кромки | 60 50 | 55 45 | 73 61 |
| Покоробленность, мм (Тв) | 1,2 | 1,6 | 1,2 |
| Шероховатость поверхности пласти, мкм (Тв), для шлифованных плит с обычной поверхностью | 50 | 63 | 50 |

Список библиографических ссылок

1. Быков Е.А., Дегтярев В.В. Современные наполнители – важный фактор повышения конкурентоспособности композитов // Пластические массы, 2006, № 1. – С. 32-36.
2. Тараканов О.Г., Шамов И.В., Альперн В.Д. Наполненные пенопласты. – М: Химия, 1988. – 216 с.
3. Курта С.А. Федорченко С.В., Хабер М.В. Модификация карбамидоформальдегидных смол на стадии поликонденсации // Вопросы химии и хим. технологии, 2002, № 3. – С.73-76.
4. Алексеев, В.Е. Производство карбамидоформальдегидных смол // Пластические массы, 2004, № 5. – С. 46-48.
5. Леонович А.А. Новые древесноплитные материалы. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2008 – 160 с.
6. ГОСТ 10632-2007. Плиты древесно-стружечные. Технические условия. – М., 2007. – 12 с.

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

E-mail: mlfkazan@rambler.ru

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

E-mail: laa@kgasu.ru

Kradinova A.E. – student

E-mail: bo93om@yandex.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

Masterbatches for strengthening building materials based on urea-formaldehyde resins

Resume

The goal was to develop a recipe and technology of masterbatches to create a highly effective building materials based on urea-formaldehyde resins. The main attention was paid to the choice of modifiers, including the nanoscale, and fillers of different nature which are a part of masterbatches.

The conditions of combining urea-formaldehyde resins developed by masterbatches, by encouraging various kinds of mixing and grinding of components (ultrasound and vibrokavitation).

The complex of technological, operational and technical properties of wood-plastic composites and insulation materials (urea foam) based on urea-formaldehyde resins modified developed by masterbatches.

The usage of a masterbatch technology makes it possible to adjust the parameters of the production of urea-formaldehyde foam and the formation of urea-formaldehyde foam structure, and as a result, the operating and technical properties of urea-formaldehyde foam

The studies are designed masterbatch formulations for particle characterized by a high complex operational and technical performance. Application of the developed masterbatches can reduce the compression and increase the viability of the binder to 3,2 months.

Designed for the production of masterbatches formulations produces chipboard panels with higher flexural strength (65 % more of normalized parameters) and a lower content of free formaldehyde (2,3 times less). A decrease in water absorption by 63 %.

The main advantage of using the developed masterbatches in comparison with existing modifier is a low cost, they can be used without changing the production technology and the reduction of the press time, ie increasing the productivity of the enterprise. The decrease in formaldehyde emissions while improving operational and technical properties increases the competitiveness of the market wood panels.

Keywords: masterbatches for strengthening building materials based on urea-formaldehyde resins.

Reference list

1. Bykov E.A., Degtyarev V.V. Modern fillers – an important factor in increasing the competitiveness of composites // *Plastics*, 2006, № 1. – P. 32-36.
2. Tarakanov O.G., Shamov I.V., Alpern V.D. Filled with foam. – M.: Chemistry, 1988. – 216 p.
3. Kurtf S.A., Fedorchenko S.V., Haber M.V. Modification of urea-formaldehyde resins in the polycondensation step // *Questions of Chemistry and Chemical Engineering technology*, 2002, № 3. – P. 73-76.
4. Alekseev V.E. Production of urea-formaldehyde resins // *Plastics*, 2004, № 5. – P. 46-48.
5. Leonovich A.A. New materials are wood-based panels. – SPb.: HIMIZDAT, 2008 – 160 p.
6. GOST 10632-2007. Plates chipboard. Specifications. – M., 2007. – 12 p.