

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ В ПОЛУЧЕНИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ДРЕВЕСНО-ПЛАСТИКОВЫХ ПЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ш.Н. Жалилов

доцент Бухарского государственного университета

Введение. На сегодняшний день в мировом масштабе проблема создания и реализации инновационных идей по разработке эффективных составов композиционных древесно-пластиковых плитных материалов на основе высокоэффективных полимерных материалов и измельченных древесных стружек с высокими физико-механическими свойствами и отвечающим современным требованиям, является актуальной и востребованной. Поэтому получение композиционных древесно-пластиковых плитных материалов на основе высокоэффективных полимерных связующих и наполнителей из измельченных стеблей хлопчатника и их внедрение в производство имеет особое значение для решения данной проблемы. Вместе с тем, использование эффективных физико-химически модифицированных полимерных связующих в производстве древесно-пластиковых плитных материалов из измельченных стеблей хлопчатника позволяющих получать их высокие физико-механические и эксплуатационные свойства, обеспечивает потребность республики в древесно-пластиковых материалах и плитах, что приводит к валотосбережению.

В республике проведены определенные работы и достигнуты определенные результаты по обеспечению строительства, мебельной промышленности, машиностроения древесно-пластиковыми материалами (ДПМ) на основе измельченных стеблей хлопчатника и полимерных связующих, в частности мочевиноформальдегидной смолы. Существующая мочевиноформальдегидная смола является токсичным, имеет длительное время отверждения в условиях прессования плит и не достаточно обеспечивает высокие физико-механические свойства получаемых плитных материалов.

В связи с этим, повышение физико-химических и эксплуатационных свойств мочевиноформальдегидной смолы путем модификации ее реакционноспособными соединениями отвечающих требованиям производства композиционных древесно-пластиковые плитные материалы на основе древесноволокнистой массы из стеблей хлопчатника является актуальной проблемой [1-4].

Объект исследования. Для изучения и анализа состояний полимерных связующих, применяемых при получении древесно-стружечных плит (ДСП) и древесно-пластиковых материалов и плит (ДППМ) в данной статье нами были рассмотрены фенолформальдегидные, мочевиноформальдегидные и другие полимерные смолы [5-7].

Для проведения исследования нами были выбраны следующие: в качестве полимерного связующего - мочевиноформальдегидной смолы марки КФ-МТ; в качестве реакционноспособными соединениями: хлористый бензол, эпихлоргидрин, поливинилхлорид, госсиполовая смола, являющийся отходом масложирового производства, лигнин, являющийся спиртового производства.

Результаты изучения и их анализ. Рассмотрим широко применяемые в производстве ДСП и ДППМ фенолформальдегидные и мочевиноформальдегидные смолы [8].

Фенолформальдегидные смолы являются основной составной частью клеевых композиций, обладающих ценным комплексом свойств и нашедших широкое применение в различных отраслях промышленности. Они применяются для получения пластических масс (отвержденные смолы называют резитами, отвержденные в присутствии нефтяных сульфокислот -карболитами, молочной кислоты-неолейкоритами), синтетических клеев, лаков, герметиков, выключателей, тормозных накладок, подшипников, так же широко используется в изготовлении шаров для бильярда.

Эти смолы используются для получения в качестве связующего компонента в производстве наполненных пресс-композиций с различными наполнителями (целлюлоза, стекловолокно, древесная мука), древесно-волоконистых и древесно-стружечных плит, клеев, пропиточных и заливочных композиций (для фанеры, тканых и наполненных волокном материалов).

Фенолформальдегидная смола является смолой синтетического происхождения и используется для изготовления древесно-стружечных плит. Фенолформальдегидная

смола обеспечивает высокую стойкость и прочность клеевых соединений при воздействии горячей и теплой воды, поэтому ее относят к смолам повышенной водостойкости [9].

Наибольшее применение фенолформальдегидная смола получила при изготовлении и склеивании ДСП, **древесно-стружечных плит** (ДСП). Такая смола отверждается довольно быстро и имеет

довольно высокую прочность при склеивании, а также светлую окраску. Древесно-стружечные - плиты (ДСП), изготовленные на основе фенолформальдегидных смол, хорошо противостоят влажностным изменениям и температурным колебаниям окружающей среды. При склеивании древесно-стружечных плит используют малотоксичную смолу марки СФЖ-3014, которая соответствует принятому стандарту (ГОСТ 20907-75*).

Таблица 1

Физико-химические свойства фенолформальдегидной смолы СФЖ-3014

Наименование	Показатели
Содержание нелетучих веществ (сухой остаток),%	46-52
Вязкость по ВЗ-4, с	17-90
Содержание щелочи, %	6,5 – 7,5
Содержание фенола свободного, % не более	0,10
Содержание формальдегида свободного, % не более	0,15
После кипячения в течение одного часа в воде, предел прочности слоя фанеры при скалывании составляет -МПа, не менее	1,5

Фенолформальдегидные смолы в отвержденном состоянии представляют собой весьма хрупкие продукты и поэтому в большинстве случаев применяются в модифицированном виде. Не модифицированные смолы нашли применения главным образом при склеивании древесины, пенопласта и некоторых других пористых материалов. Фенолформальдегидные смолы получают поликонденсацией фенола с формальдегидом. В зависимости от соотношения исходных реагентов и условий поликонденсации могут быть получены смолы с различными свойствами. Так, при эквивалентном соотношении реагентов или при избытке формальдегида в присутствии щелочного катализатора образуются смолы

резольного типа, при избытке фенола в кислой среде - новолачные. Резольные смолы содержат метилольные группы, благодаря чему они могут вступать в дальнейшую реакцию поликонденсации, приводящую к образованию полимера пространственной структуры – резита. Процесс отверждения, т.е. превращение в резит, происходит при нормальной температуре медленно – от 6 мес. до 1 года; при повышенных температурах скорость отверждения сильно возрастает. В присутствии кислых катализаторов резольные смолы отверждаются с большей скоростью и при комнатной температуре.

Некоторые характеристики фенолформальдегидных смол показаны в таблице 2 [10].

Таблица 2

Характеристика фенолформальдегидных смол

Название	Торговое наименование	Молекулярная масса	Темп-ра плавления, °С	Плотность, кг/м ³	Содержание метилольных групп, %
п-трет-Бутилфенолформальдегидная смола	Фенофор Б	500-600	65-80	1100	≥12
п-трет-Октилфенолформальдегидная смола	Фенофор О	900-1200	75-90	1040	≥9
Бромметилованная п-трет-бутилфенолформальдегидная смола	Фенофор ББ	1000-1400	60-80	-	≥10

Для получения клеев применяются главным образом фенолформальдегидные смолы резольного типа с молекулярным весом 700-1000. Новолачные фенолформальдегидные смолы используются значительно реже, преимущественно в модифицированных клеях. Меньший интерес для получения клеев

представляют смолы из крезолов и замещенных фенолов.

Следует отметить, что фенолформальдегидная смола у нас в республике не выпускается, из-за отсутствия сырья для получения фенола. Кроме того, они

очень дорогие и соответственно дефицитные, их необходимо будет приобретать за инвалюту.

Но главным недостатком фенолформальдегидной смолы является ее токсичность.

Поэтому, как отмечено выше, необходимо модифицировать фенолформальдегидную смолы или заменить её на другую, более нетоксичную смолу, т.е. на мочевиноформальдегидную (карбамидную).

Необходимо отметить, что у нас в республике в основном в производстве древесно-пластиковых плитных материалов в качестве полимерного связующего применяется мочевиноформальдегидная смола.

Мочевиноформальдегидная смола (крепитель М резольного типа) представляет собой продукт поликонденсации мочевины и формальдегида в присутствии катализатора.

Она бесцветна и легко окрашивается в массу в любой цвет [11].

Первые продукты конденсации мочевины с формальдегидом (карбамидные смолы) были получены еще в 1896 г., но производство мочевиноальдегидных смол налажено лишь в 1920-1921 гг. [12].

Мочевиноформальдегидную смолу получают взаимодействием мочевины и формальдегида, взятого в виде водного раствора - формалина. Синтез осуществляется в две стадии: сначала образуется при взаимодействии мочевины и формальдегида в присутствии аммиака диметилмочевина, не являющаяся еще полимером; далее при добавлении кислоты (например, щавелевой) происходит конденсация, приводящая к образованию полимера. Синтез ведут в фарфоровой чашке, куда загружают мочевины, формалин и небольшое количество раствора аммиака. Смесь перемешивают и кипятят 8 - 10 мин. Вязкость смеси постепенно возрастает. Затем вводят щавелевую кислоту, перемешивают и выливают массу в пробирку. Пробирку помещают в термостат и выдерживают 1 ч при температуре 50 - 60 °С. При этом происходит затвердевание массы: из вязкой она превращается в стекловидную.

Производство мочевиноформальдегидных смол для клеев может быть организовано периодическим или непрерывным методами [13].

Применение мочевиноформальдегидной смолы было осуществлено с добавлением 30 % раствора хлористого аммония в качестве отвердителя.

Бутанолизация мочевиноформальдегидных смол лучше всего протекает в слабокислой

среде. При этом также продолжается процесс поликонденсации.

Изготовление мочевиноформальдегидной смолы, в основном, не отличается от только что описанного опыта. Заполним пробирку на одну треть насыщенным раствором мочевины в формалине, добавим 2 капли 20 % - ной соляной кислоты и нагреем смесь на малом огне до кипения. Далее она кипит самопроизвольно, в конечном счете мутнеет и быстро загустевает, приобретая консистенцию резины.

Из мочевиноформальдегидных смол получают также клеи, устойчивые против гниения, вредителей древесины, к действию света.

Применение чистых мочевиноформальдегидных смол для пропитки бумаги допускается только в том случае, если поверхность пленки в последующем будет защищена покровным слоем.

Мочевиноформальдегидные смолы, используются в качестве связующих в производстве древесно-стружечных, древесноволокнистых плит, фанеры и клеев при изготовлении мебели, столярных конструкций и т. п.

Продукты конденсации карбамида с формальдегидом являются весьма распространенными клеями для склеивания древесины, фанеры и других древесных материалов.

Мочевиноформальдегидные смолы выпускались в виде литых прозрачных органических стекол (например, поллопаса) или прессованных изделий различной формы, но оказалось, что они недолговечны из-за недостаточной водостойкости и растрескивания. Поэтому эти смолы до введения в них наполнителя (целлюлозы, древесной муки, хлопкового волокна) в технике не использовались. Применение наполнителей уменьшило чувствительность изделий к изменению климатических условий. Хотя при этом прозрачность отчасти и терялась, но сохранялась светостойкость и возможность окрашивать изделия в светлые тона, а в ряде случаев получали также и просвечивающиеся изделия. Эти свойства позволили применять мочевиноформальдегидные смолы в декоративной технике, в которой фенолформальдегидные смолы непригодны из-за темного цвета. Смолы совместной конденсации мочевины, тиомочевины и формальдегида отверждаются быстрее и водостойкость их лучше, чем мочевиноформальдегидных смол. Но они постепенно окрашиваются, что также ограничивает их применение [14].

С целью определения влияния температуры и продолжительности реакции на содержание галлоид-ионов и время

отверждения смолы нами была исследована модификация мочевиноформальдегидной смолы при различных условиях (таблица 3).

Таблица 3
Зависимость времени отверждения композиций от содержания, природы модификатора и температуры реакции. Продолжительность реакции - 3 часа

Температура реакции, °С	Модификатор	Содержание модификатора					
		0	1	3	5	10	20
50	Эпихлоргидрин	107	100	90	74	31	310
	Хлористый бензил	107	102	96	91	82	295
	Поливинилхлорид	107	95	81	68	54	192
	Госсиполовая смола	107	100	92	78	34	302
60	Эпихлоргидрин	107	93	83	70	52	306
	Хлористый бензил	107	95	91	88	77	277
	Поливинилхлорид	107	88	77	60	47	183
	Госсиполовая смола	107	89	78	66	48	300
70	Эпихлоргидрин	107	81	78	66	50	295
	Хлористый бензил	107	89	86	80	73	268
	Поливинилхлорид	107	73	70	52	44	177
	Госсиполовая смола	107	78	74	61	42	282

Исследования показали, что с увеличением температуры реакции и продолжительности, выход модифицированной смолы увеличивается, уменьшается время отверждения смол. Наиболее оптимальным условием для модификации является температура - 60 °С, продолжительность реакции - 3 часа. Установлено, что из четырех выбранных модификаторов хлористый бензил сравнительно мало влияет на отверждение мочевиноформальдегидной смолы. Поэтому для дальнейшего использования для получения плит были выбраны, в основном, поливинилхлорид,

эпихлоргидрин в качестве модифицирующих добавок [15].

Далее рассмотрим влияние технологических факторов на процесс отверждения модифицированных и исходных мочевиноформальдегидных смол.

Необходимо отметить, что скорость и степень отверждения смолы в значительной степени зависят от условий модификации, к которым относятся, как количества модификатора, так и температура, а также продолжительность модификации (таблице 4).

Таблица 4
Зависимость времени отверждения связующего КФМТ от содержания, природы модификатора и температуры модификации (время модификации 3 часа)

Температура модификации T °С	Содержание модификатора %	Время отверждения, сек.				
		Эпихлоргидрин	Хлористый бензил	ПВХ	Госсиполовая смола	Лигнин
Контрольный КФМТ - 107						
50	5	74	91	68	97	99
	10	61	82	54	77	82
	15	180	149	112	109	112
	20	310	295	192	170	174
60	5	70	88	60	80	86
	10	52	77	47	60	62
	15	122	128	108	88	92
70	5	66	80	52	88	92
	10	50	73	44	78	82
	15	99	155	102	100	112

Как видно из таблицы, сокращение времени отверждения наблюдается до 10%ного содержания модификатора. Это свидетельствует об его катализирующей роли и повышении активности функциональных групп полимера.

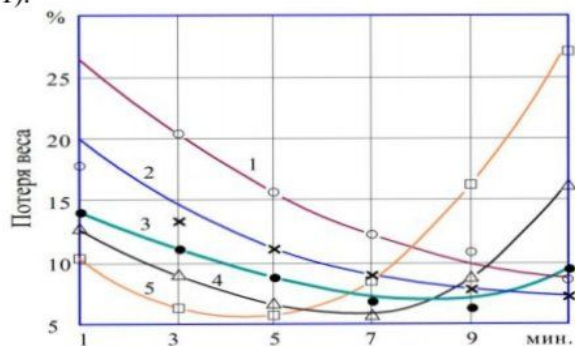
По результатам экспериментов для дальнейшего исследования выбрана в качестве второго модификатора госсиполовая смола, а третьим был выбран лигнин, как наиболее эффективная по технологическим характеристикам на свойственности смолы, доступности и дешевизны.

Изучение свойств госсиполовой смолы показало, что она состоит из фенольной, жирнокислотной и неомыляемой частей. ИК-спектры модификатора свидетельствуют о наличии в нем $-COOH$, $-OH$, $-C=O$ и других активных реакционноспособных групп, которые химически взаимодействуют как с реакционноспособными группами смолы, так и составными частями стеблей хлопчатника.

Установлено, что улучшение физико-механических свойств модифицированных смол связано с увеличением полноты их отверждения, а также с более полной реализацией химического сродства между мочевиноформальдегидным полимером и модификатором. С целью выявления картины процесса отверждения в условиях прессования исследования проводили в широком интервале температуры 150-200 °С.

Правильный подбор температуры и времени отверждения, модифицированного связующего КФМТ способствует достижению наиболее полной полимеризации смолы и завершенности процесса, отчего в значительной мере зависят свойства композиционных плит из стеблей хлопчатника.

Далее были проведены эксперименты по отверждению связующего в широком диапазоне температур и времени. Степень отверждения модифицированной смолы определялась несколькими методами химического анализа: методом экстракции в аппарате сокслета, гидролиза, термического анализа. Изучение зависимости потери веса после гидролиза смолы от температуры и времени отверждения показало, что с увеличением температуры отверждения, потеря веса при всех значениях времени вначале снижается, достигая минимального значения, затем вновь поднимается за исключением образцов, отвержденных при 100 °С (рисунок 1).



1– 100 °С, 2– 120 °С, 3– 140 °С, 4– 160 °С, 5– 180 °С.
Рис. 1. Зависимость потери веса, при гидролизе модифицированной смолы КФМТ от времени отверждения при различных температурах

При этом потеря веса уменьшается в зависимости от времени отверждения и при исследованных значениях времени имеет тенденцию к стабильности. У образцов же, отвержденных при 180 °С, из-за большей скорости отверждения потеря веса снижается быстрее до оптимального значения.

Как видно из рисунка 1, продолжительность процесса отверждения при 180 °С приводит к резкому увеличению потери веса, что свидетельствует о деструктивных изменениях в смоле. Оптимальное значение степени отверждения у таких образцов достигается при 5 мин, но этого времени недостаточно для формирования стружечной плиты в процессе прессования. Предотвратить деструктивные явления в смоле можно снижением температуры до 150-160 °С, при этом время отверждения повышается до 7 мин.

С целью подтверждения достоверности данных по степени отверждения, полученных методом экстракции, проведены термогравиметрические исследования отвержденных смол, позволяющие определить степень сшивки по устойчивости к термоокислительной деструкции смол при повышенных температурах и определить предельную температуру, при которой деструкция незначительна.

Установлено, что наиболее высокой термостабильностью обладают модифицированные смолы, отвержденные при температуре 160-180 °С и времени отверждения 5-7 мин. Дальнейшее же увеличение температуры и времени приводит к повышению потери веса при термораспаде, что объясняется деструктивными явлениями в процессе отверждения вследствие разрыва химических связей, что коррелируют вышеуказанными данными.

Заключение. Таким образом можно сделать заключение о том, что физико-химические свойства древесно-стружечных и древесно-пластиковых плит с применением мочевиноформальдегидной смолы получают низкими свойствами, не достаточно долговечными и не полностью отвечают требованиям ГОСТа. В связи с этим, возникает необходимость модификации мочевиноформальдегидной смолы физико-химическими методами и улучшить их адгезионные и физико-механические свойства с целью изготовления древесно-пластиковых плит с высокими прочностными и эксплуатационными свойствами и долговечностью.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Бурный рост производства древесностружечных и вафельных плит Ctryrik B // North Joqger and Timber Proccress. 1984 vol. 32. № 9. -P. 8-9.
2. Карасев Е.И. Развитие производства древесных плит. /Уч. пособие для вузов. М. МГУЛ. 2001. -С. 3-10; 89-93.
3. Суровцева Л.С. Технология и оборудование производства композиционных древесных материалов. //Учебник для вузов. Издательство Архангельского гос. техн. ун-та, 2001. -С. 3-7; 180-210.
4. Deppe HJ., Ernst K. MDF - mitteldichte Faserplatten./ DRW-Verlag. 1996. 200 s; -С. 10-21; 102-120.
5. Deppe HJ., Ernst K. Taschenbuch der Spanplattentechnik (4. Auflage)/ DRW-Verlag, Stuttgart, BRD. 2000. -С. 5-10; 112-164.
6. European Panel Federation (EPF). Annual Report. 2001 - 2002. -С. 3-6; 282-311.
7. Soine H. Holzwerkstoffe - Herstellung und Verarbeitung./ DRW-Verlag. 1995. 368 S; -P.3-6;282-311с.
8. Клёсов А.А. Древесно-полимерные композиты.// Сб. Научные основы и технологии. 2010. - С.5-14.
9. Варанкина Г.С. Совершенствование технологии изготовления древесностружечных плит // Деревообработка: технологии, оборудование, менеджмент XXI века: труды IV Междунар. Евразийского симпозиума. - Екатеринбург, 2009. - С. 110-113.
10. Угрюмов С.А. Совершенствование технологии производства композиционных материалов на основе древесных наполнителей и костры льна // Дисс. докт. техн. наук. - М.: МГУЛ, 2008. -С. 4-21.
11. Вольнский В.Н. Технология древесных плит //Уч. пособие для вузов. Архангелск. 2007. - 300с.
12. Гребенникова А.В. Материаловедение в производстве древесных плит и пластиков // Учебник для техникумов.- М.: Лесн. пром-сть. 1988. -С. 3-9; 80-92.
13. Дроздов И.Я., Кунин В.М. Производство древесноволокнистых плит //Учебник для подготовки рабочих на производстве. № 2. - М. Высшая школа. 1975. - 328 с.
14. Козаченко А.М., Модлин Б. Д. Общая технология производства древесных плит (2-е изд.). //Учебное пособие для ПТУ. М. Высшая школа. 1990. - 144 с.
15. Леонович А. А. Технология древесных плит: прогрессивные решения. //Уч. пособие. - СПб. Химиздат. 2005. - С. 4-6; 182-200.

Калит сўзлар: полимер, мочевиноформальдегид смоласи, модификация, реакцион бирикмалар, бензол хлорид, эпихлоргидрин, поливинилхлорид, госсипол смоласи, лигнин, композицион ёғоч-пластик плитали материаллар.

Мақолада реакцион бирикмаларнинг модификацияланган ва модификацияланмаган карбамид-формальдегид смоласини жараёнга таъсирини ўрганиш натижалари ва уларни ёғоч-пластик плитали материалларини ишлаб чиқаришга нисбатан аниқланган мақбул усуллари келтирилган.

Ключевые слова: полимер, мочевиноформальдегидная смола, модификация, реакционноспособные соединения, хлористый бензол, эпихлоргидрин, поливинилхлорид, госсиполовая смола, лигнин, композиционный древесно-пластиковый плитный материал.

В статье приводятся результаты исследования влияния реакционноспособных соединений на процесс отверждения модифицированными реакционноспособными соединениями и немодифицированными мочевиноформальдегидными смолами и выявлены оптимальные режимы их отверждения, применительно к производству древесно-пластиковых плитных материалов.

Key words: polymer, urea-formaldehyde resin, modification, reactive compounds, benzene chloride, epichlorohydrin, polyvinyl chloride, gossypol resin, lignin, composite wood-plastic plate material.

The article presents the results of a study of the effect of reactive compounds on the curing process of modified reactive compounds and unmodified urea-formaldehyde resins and the identified optimal modes of their curing, in relation to the production of wood-plastic plate materials.

UO^oT 546.05 + 541.49 + 547.794.3

2-AMINO-5-PRENILTIO-1,3,4-TIADIAZOL VA Cu (II) XLORID ASOSIDA KOMPLEKSINING SINTEZI VA TUZILISHINI O'RGANISH

A.K. Atashov, M.D. A'zamova, B.S. Torambetov, Sh.A. Kadirova, M.D. Allaniyazov

O'zbekiston Milliy universiteti, Noorganik kimyo kafedrası

Kirish. So'nggi yillarda yangi funktsional guruhlarga ega geterotsiklik birikmalar asosida dorivor mahsulotlar olish va ularning biologik

faolligini, organizmga ta'sirini o'rganish zamonaviy kimyoning dolzarb muammolaridan biri hisoblanadi. Besh a'zoli geterosikllarni o'z