

УДК 678

В.В. Глухих, О.Т. Высоцкая, Т.С. Выдрина,
А.П. Быстрикова, В.Г. Бурьиндин
(V.V. Glukhikh, O.T. Vysotskaya, T.S. Vydrina,
A.P. Bystrikova, V.G. Buryndin)
УГЛТУ, Екатеринбург
(USFEU, Eraterinburg
О.Ф. Шишлов
(O.F.Shishlov)
ОАО «Уралхимпласт», Нижний Тагил
ОАО «Uralchimplast», Nighniy Tagil)

**МОДИФИКАЦИЯ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ
ПКП-52 МЕТИЛОЛЬНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ КАРДАНОЛА
(MODIFICATION OF UREA FORMALDEHYDE RESIN PKP-52
BASED ON CARDANOL METHYLOLS DERIVATIVES)**

Исследована модификация карбамидоформальдегидной смолы ПКП-52 резольной карданолформальдегидной смолой (МПК) для получения минераловатных плит. Структура МПК изучена методами гельпроникающей хроматографии, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

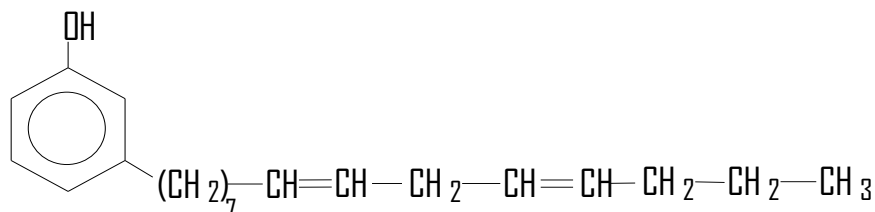
The modification of ureaformaldehyde resin PKP-52 of the cardanol formaldehyde resin of the type resole for thermal insulating plates of mineral wool was investigated. The methods of gel permeation chromatography, IR- and NMR-spectroscopy were used to make a careful study of the structure of MPK.

На основании результатов совместных исследований с Уральским государственным лесотехническим университетом (УГЛТУ) ОАО «Уралхимпласт» выпускает жидкую карбамидоформальдегидную смолу ПКП-52 для изготовления минераловатных теплоизоляционных материалов и других целей. Смола ПКП-52 позволяет производить малотоксичные минераловатные плиты, однако их водостойкость ниже, чем у материалов, полученных с фенолформальдегидными связующими. Нами установлено, что модификация смолы ПКП-52 фенолоспиртами позволяет улучшить водопоглощение песчаносмоляных брусков (лабораторных аналогов минераловатных плит).

В связи с существующей тенденцией роста цены синтетического фенола возникает необходимость исследования возможности повышения водостойкости минераловатных материалов с карбамидными связующими за счет модификации их производными фенолов природного происхождения.

Анализ состояния получения фенолов природного происхождения показал, что для промышленного применения в современных условиях интерес представляет карданол.

По химическому строению карданол является ненасыщенным алкилфенолом. Ненасыщенные алифатические боковые цепи находятся в мета-положении к фенольному гидроксилу. Упрощенно химическое строение карданола можно представить следующим образом:



Целью данной работы являлось исследование возможности модификации смолы ПКП-52 карданолом и его метилольными производными (МПК) для получения водостойких минераловатных плит.

Со смолами и смесью смолы ПКП-52 с карданолом и МПК получали песчаносмоляные бруски (ПСБ) размером 170x15x10 мм из кварцевого песка фракции 0,63 мм при содержании в бруске 10% мас. абсолютно сухого связующего, выдержке бруска в термошкафу в течение 120 мин при температуре 180°C. Сорбционное увлажнение, водопоглощение при частичном и полном погружении ПСБ в воду за 24 ч (сорбционное, частичное и полное водопоглощение) определяли по методикам ГОСТ 17177-94. Выделение формальдегида – по методу WKI при 60°C в течение 4 ч.

Результаты экспериментов показали, что смешение смолы ПКП-52 с 1-10 % мас. карданола (по сухим веществам) не приводит к статистически достоверному уровню улучшения свойств ПСБ. Возможно, это связано с плохим распределением карданола по объему связующего, так как карданол нерастворим в воде. С учетом результатов наших исследований по модификации карбамидоформальдегидных смол фенолом и фенолоспиртами было решено использовать для модификации смолы ПКП-52 метилольные производные карданола.

Синтез МПК проводили при температуре 80°C и выдержке 9 ч. После охлаждения реакционную массу выдерживали сутки при комнатной температуре, затем верхний слой отделяли от нижнего водного слоя и использовали для модификации смолы ПКП-52. Полученный продукт плохо растворяется в воде, хорошо растворяется в толуоле, хлороформе, тетрагидрофуране, диметилформамиде.

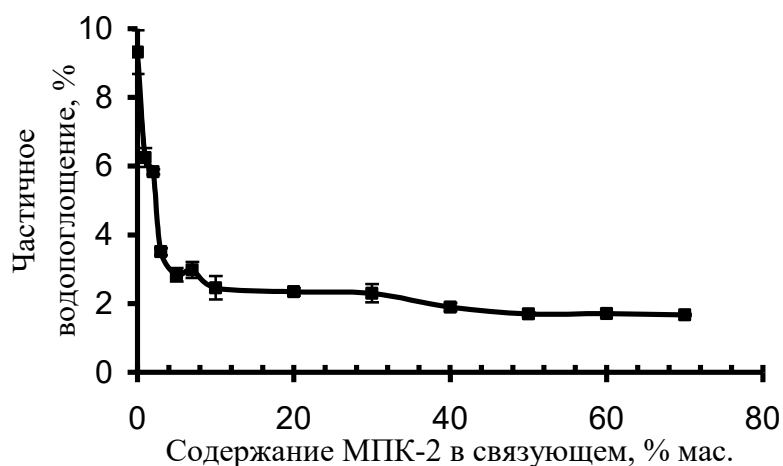
Из данных хроматограммы, полученной на жидкостном хроматографе LC – 10Avr SHIMADZU, следует, что МПК имеет в своем составе молекулы различного размера. С учетом проведенной калибровки на образцах полиэтиленгликолей установлено, что МПК имеет коэффициент полидисперсности $M_w/M_n = 4,2$. При этом значения молекулярных масс следующие:

среднечисловая молекулярная масса $M_n = 1200$ и среднемассовая молекулярная масса $M_w = 5100$.

Спектры ИК-, ЯМР- ^1H и ЯМР- ^{13}C показывают, что в структуре МПК содержатся гидроксиметильные заместители в ароматическом кольце карданола и продукты их конденсации (метиленовые группировки между ароматическими кольцами карданола). Таким образом, можно считать, что МПК представляет собой смесь карданола и его метилольных производных с олигомерными продуктами поликонденсации резольного типа.

Для получения ПСБ связующее готовили непосредственно перед получением брусков смешением смолы ПКП-52 с различными количествами МПК без добавления отвердителей.

Зависимость частичного водопоглощения ПСБ со смолой ПКП-52 и ее смесями с МПК приведена на рисунке.



Водопоглощение за 24 ч ПСБ при их неполном погружении в воду

Из данных рисунка следует, что уже при содержании 1% МПК в композиционном связующем происходит статистически достоверное (вероятность более 0,95) снижение частичного водопоглощения ПСБ по сравнению с брусками, полученными с исходной смолой ПКП-52. При содержании МПК в связующем 10% наблюдается трехкратное снижение частичного водопоглощения и при дальнейшем увеличении дозировки МПК этот показатель остается практически без изменений.

Введение МПК в смолу ПКП-52 в исследованном диапазоне концентраций не приводит к ухудшению прочности ПСБ при изгибе и выделению из них формальдегида.

С учетом минимизации затрат на модификаторы для опытно-промышленной проверки получения минераловатных плит способом распыления связующего на минеральное волокно можно рекомендовать композиционное связующее, представляющее собой смесь смолы ПКП-52 с 3% мас. МПК.

Таким образом, проведенные лабораторные исследования продемонстрировали возможность улучшения водостойкости ПСБ за счет добавок в связующее на основе карбамидоформальдегидной смолы ПКП-52 метилльных производных карданола.

УДК 678

В.В. Глухих, А.И. Святкина, Т.С. Выдрина
(V.V.Glukhikh, A.I.Svyatkina, T.S.Vydrina)
УГЛТУ, Екатеринбург
(USFEU, Ekaterinburg)

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА КАРБАМИДО-
И ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ
ДЛЯ МИНЕРАЛОВАТНЫХ ПЛИТ
(COMPARATIVE ESTIMATION OF UREA FORMALDEHYDE AND
PHENOL FORMALDEHYDE ADHESIVES FOR MINERAL WOOL)**

Проведена сравнительная оценка свойств песчаносмоляных брусков (лабораторных аналогов минераловатных плит), полученных с промышленными образцами жидких карбамидоформальдегидных смол (КС-11, ПКП-52, КФ-90) и резольных фенолформальдегидных смол (Феникс-320М и Авалон-082).

The comparative evaluation of properties of sand-resin bars (laboratory analogues of mineral wool), received with the industrial prototypes of liquid urea formaldehyde resins (KS-11, PKP-52, KF-90) and phenol formaldehyde resins type resole (Feniks-320M, Avalon-082) was carried out.

До недавнего времени в России при производстве минераловатных плит (МВП) в основном использовались карбамидоформальдегидные смолы (КС-11, ПКП-52, и др.). В последнее время в Уральском регионе производители МВП перешли на применение в производстве плит более дорогих фенолформальдегидных смол, обеспечивающих теплоизоляционным материалам улучшенные показатели механической прочности и водостойкости.

В связи с существующей тенденцией роста цены синтетического фенола возникает необходимость исследования возможности повышения водостойкости минераловатных материалов с карбамидными связующими за счет их модификации.

Целью данной работы являлась сравнительная оценка карбамидо- и фенолформальдегидных смол, используемых для получения минераловатных плит в Уральском федеральном округе.

В работе из карбамидоформальдегидных смол использовали образцы смол промышленного производства ОАО «Уралхимпласт», г. Нижний Та-