

УДК 547.1'127; 547.1'182

*М.Я. Кузьменко, С.М. Кузьменко, А.В. Грибенко***ВПЛИВ ПРИРОДИ І КІЛЬКОСТІ ТИТАН- ТА ТИТАНБОРОВМІСНОГО МОДИФІКАТОРА НА МІЦНІСТЬ КАРБАМІДОФОРМАЛЬДЕГІДНОГО ПОЛІМЕРУ****ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро**

Наведені результати досліджень впливу природи і кількості титан- та титанборо-вмісного модифікатора на міцнісні характеристики отвердженого карбамідоформальдегідного клейового шару. Показано, що в ряду використаних модифікаторів: тетрабутоксититан, трис[три(бутоксидитанокси)боран і продуктів заміщення в останньому бутоксигруп біля атома титану на залишок стеаринової кислоти, а саме – при використанні трис[ди(стеаратацилокси)(бутоксидитанокси)борану, досягнуті найкращі показники міцності на розтяг клейових з'єднань на основі карбамідоформальдегідної смоли, на рівні 4,15 МПа, що на 2,26 МПа (119,6%) вище за базовий зразок. Це можливо за рахунок формування в отвердженому клейовому шарі на основі карбамідоформальдегідної смоли додатково, більш міцніших за водневі, координаційних зв'язків між атомами комплексо-утворювачами (В та Тi) модифікатора та електронегативними атомами кисню та нітрогену смоли, або з киснем целюлозних ланок.

Ключові слова: карбамідоформальдегідна смола, модифікатор, клейові з'єднання, деревина, тетрабутоксититан, трис[три(бутоксидитанокси)боран, трис[ди(стеаратацилокси)(бутоксидитанокси)боран.

Вступ

Карбамідоформальдегідні смоли, в якості зв'язуючих, домінують в різних галузях, особливо в виробництві штучних деревинних плитних матеріалів (ДСтП, ДВП, фанери, клеєних дерев'яних конструкцій і виробів), в яких їх застосування є безальтернативним навіть ще на найближчі 75–100 років. Це пов'язано як з їх низькою собівартістю, так і з найширшою рослинною сировинною базою, яка швидко відновлюється, а, головне, тими властивостями, які притаманні цим смолам:

- інертністю за відношенням до деревини;
- високим рівнем змочування поверхні;
- високою міцністю склеювання;
- швидким структуруванням при високих температурах і інш.

Однак в процесі розвитку плитної промисловості, перед нею постають нові задачі, які є актуальними на теперішній час: перехід на виробництво ДСтП меншої товщини (10÷12 мм) з більш високою конструкційною міцністю.

Тенденція вирішення такої задачі в світовій практиці відбувається за декількома напрямками:

- розробка технології одержання тонких

ДСтП з зовнішніми шарами, які сформовані з просоченого меламинакарбамідоформальдегідною смолою деревинного волокна. І така технологія на низці підприємств (за межами України) вже реалізована. Однак ця технологія набагато більш затратна за існуючу і більш складна;

- розробка технології виробництва деревинних плитних конструкційних матеріалів тільки з деревинного волокна (наприклад, виробництво плит МДФ, яке реалізоване в «ПрАТ Коростенський завод МДФ», Житомирська обл.);

- розробка технології виробництва деревинних плитних матеріалів конструкційного призначення по типу виготовлення фанери з проклеєних листів шпону і гарячим пресуванням пакетів. Причому, в даному випадку, можливо використовувати не тільки карбамідоформальдегідну смолу, але і інші класи полімерів. Така технологічна лінія з виготовлення широкоформатної водостійкої фанери на фенолоформальдегідній смолі (фанера конструкційного призначення – для контейнерів міжнародних перевезень класу «залізна дорога – море») діє в смт. Оржев Рівненської обл.;

- пошук ефективних модифікуючих доба-

вок для карбамідоформальдегідних смол, які б могли суттєво впливати на міцнісні характеристики ДСтП після їх виготовлення.

Останній напрямок більш привабливий в реалізації, оскільки не потребує будівництва нового обладнання для технологічних ліній нового типу, а базується на вже діючій технології і обладнанні. Крім того, розробка технології виробництва деревинних плит конструкційного призначення меншої товщини, але більш високої якості, вирішує, на сучасний час, не тільки проблеми меблевої промисловості, а й одночасно – низку проблем в суміжних галузях: будівельній, радіотехнічній, автомобільній, суднобудівній і інших.

З технічної літератури [1] відомо, що для підвищення адгезії карбамідоформальдегідних смол їх модифікують діолами (етилен-, діетилен-, триетиленгліколями); для зниження крихкості, підвищення міцності і водостійкості, для зниження усадки клею при твердінні, а також для зменшення залежності міцності клейового шару від його товщини, в їх склад, як на стадії синтезу, так і в композицію перед використанням, вводять полівінілацетатну емульсію або фуриловий спирт.

Відомо також введення в клейові композиції на основі карбамідоформальдегідної смоли для підвищення міцності і водостійкості деталей з волокнистих деревинних матеріалів меламіну, гуанідину, фенолу [2,3]. Деревинні матеріали, отримані на основі зв'язуючих з меламіном, володіють міцністю, індиферентністю до води, а також мають низьку емісію вільного формальдегіду [4]. При виготовленні фанери використання в якості отверджувача смоли сульфату алюмінію [4] чи персульфату амонію [5] також призводить до покращення її властивостей.

Для вирішення цих же задач пропонують вводити в клейову композицію на основі карбамідоформальдегідної смоли каніфоль або каніфольне мило [7], альбумін [8].

Відомий патент, в якому описаний спосіб модифікації карбамідоформальдегідної смоли аліфатичними і циклоаліфатичними аміноспиртами, що дозволяє отримати смоли зі зниженим вмістом вільного формальдегіду і повністю сумісні з водою [9].

Оскільки проблема підвищення міцності клейових з'єднань і матеріалів на основі карбамідоформальдегідних смол ще дуже далека до її повного вирішення, представляло велику зацікавленість використати в якості модифікатора клейових композицій на основі таких смол ряд

сполук: тетрабутоксититан (ТБТ), трис[три(бутоксид)титанокси]боран (ТБТБОБ) та його стерацилоксихідроксидних. Припускалось, що за рахунок хімічних взаємодій бутоксигруп біля атома титану в структурі модифікатора з метилольними або амінними групами смоли, або з гідроксильними групами целюлозовмісного наповнювача, або за рахунок формування в структурі отвердженого клейового шару, наряду зі звичайними водневими зв'язками, реалізації координаційних зв'язків між атомами титану і бору модифікатора та киснем (гідроксильних) або нітрогеном (амінних) смоли, та киснем ланок деревини, вдасться вплинути на міцнісні характеристики як клейового шару, так і виробів.

Експериментальна частина

В якості карбамідоформальдегідної смоли використовували смолу марки КПС-Г п. 28 виробництва Павлоградського ЗАТ «Софрахім», сухий залишок – 54,0 мас.%. В якості отверджувачів для смоли КПС-Г використовували:

– базова рецептура №1 – хлорид амонію, у вигляді 20% за масою розчину в воді, в кількості 1 мас.% на 100% речовину від сухого залишку смоли;

– базова рецептура № 2 – сульфат алюмінію, у вигляді 10% за масою розчину в воді, в кількості 1 мас.% на 100% речовину від сухого залишку смоли.

В якості модифікаторів клейової композиції на основі карбамідоформальдегідної смоли КПС-Г використовували ТБТ, ТБТБОБ і продукт заміщення в ТБТБОБ однієї бутоксильної групи біля атома титану на залишок стеаринової кислоти (сполука 3, табл. 1). Методика синтезу таких сполук та їх фізико-хімічні константи оприлюднені в джерелах [10,11]. Структурні формули наведені в табл. 1. Всі модифікатори вводили в клейову композицію у вигляді 50% за масою (на 100% речовину) розчину в бутанолі. Кількість модифікатора, який додавали в клейову композицію, варіювалась від 0,0 до 1,25 мас.% на 100% речовину від сухого залишку смоли з кроком через 0,25 мас.%.

Клейову композицію готували шляхом гомогенізації розрахованої кількості смоли КПС-Г, отверджувача та модифікатора в стакані протягом 1÷2 хв з наступним нанесенням такої композиції тонким шаром на підготовлені зразки, які мали вигляд паралелепіпедів розміром 60×20×20 мм, виготовлених з деревини породи «дуб», з кімнатно-сухою вологістю 8 мас.%

Потім деревні зразки з намазаною площиною (20×20 мм) складали один з одним «хрест нахрест» промашеними поверхнями, помішали

Таблиця 1

Назви та структурні формули сполук, які використовували в якості модифікаторів клейової композиції на основі карбамідоформальдегідної смоли

№ сполуки	Назва	Структурна формула
1	тетрабутоксититан	$Ti(OC_4H_9)_4$
2	трис[три(бутоксититанокси)боран	$B \left[OTi(OC_4H_9)_3 \right]_3$
3	ди[три(бутоксититанокси)][ди(бутоксититанокси)(стеаратацилокси)боран	$B \left\{ \begin{array}{l} O Ti(OC_4H_9)_3 \\ O Ti(OC_4H_9)_2 (OCC_{17}H_{35}) \end{array} \right\}_2$
4	ди[ди(бутоксититанокси)(стеаратацилокси)боран][три(бутоксититанокси)боран	$B \left\{ \begin{array}{l} O Ti(OC_4H_9)_2 (OCC_{17}H_{35}) \\ O Ti(OC_4H_9)_3 \end{array} \right\}_2$
5	трис[ди(бутоксититанокси)(стеаратацилокси)боран]	$B [OTi(OC_4H_9)_2 (OCC_{17}H_{35})]_3$
6	ди[(стеаратацилокси)(бутоксититанокси)][ди(стеаратацилокси)ди(бутоксититанокси)боран	$B \left\{ \begin{array}{l} O Ti(OCC_{17}H_{35})_2 (OC_4H_9) \\ O Ti(OCC_{17}H_{35}) (OC_4H_9)_2 \end{array} \right\}_2$
7	ди[ди(стеаратацилокси)(бутоксититанокси)][(стеаратацилокси)ди(бутоксититанокси)боран	$B \left\{ \begin{array}{l} O Ti(OCC_{17}H_{35})_2 (OC_4H_9) \\ O Ti(OCC_{17}H_{35}) (OC_4H_9)_2 \end{array} \right\}_2$
8	трис[(бутоксититанокси)(стеаратацилокси)боран]	$B [OTi(OC_4H_9)(OCC_{17}H_{35})_2]_3$
9	трис[три(стеаратацилокси)боран]	$B [OTi(OCC_{17}H_{35})_3]_3$

в спеціальний пристрій, який забезпечував питомий тиск на рівні 1 кг/см² (0,1 МПа). Серію таких пристроїв з проклеєними зразками деревини ставили в попередньо нагріту до 100°C термошафу і витримували при цій температурі потрібний час. Після витримання при 100°C пристрої виймали з термошафи, звільнювали склеєні дерев'яні бруски, витримували в кімнатних умовах 24 год, а потім за допомогою розривної машини марки РМ-250, при швидкості руху затискачів 20 мм/хв визначали, як середню величину з п'ятих паралельних випробувань, показник «міцність на розтяг».

Результати та їх обговорення

Оскільки карбамідоформальдегідна смола КПС-Г виробництва Павлоградського ЗАТ «Софрахім» з'явилась на ринку зовсім недавно і невідоме співвідношення карбаміду до формальдегіду (в моль/моль), при якому здійснюють її синтез, першим етапом досліджень було встановлення режиму отвердження клейового з'єднання при 100°C.

Цей крок є обов'язковим для аміноальде-

гідних смол з тієї причини, що тільки для них процес витримання при тій чи іншій температурі завжди носить екстремальний характер. Витримання таких матеріалів при температурі отвердження більше оптимального часу, провокує в полімерній матриці, замість подальшого і більш повного структурування, навпаки, її деструкцію, аж до повного руйнування.

Саме з цієї причини, в виробництві ДСтП на основі карбамідоформальдегідної смоли, після гарячого пресування брикетів при 180÷190°C, одержані плитні матеріали обов'язково охолоджують до температури не вище 50°C перед складанням їх в стопи.

Одночасно досліджували вплив як на режим термооброблення, так і на оптимум міцності до розтягу (σ_p) клейового з'єднання, який досягається, природи використаного отверджувача.

На рис. 1 наведені графічні залежності міцності на розтяг (в МПа) клейового з'єднання на основі смоли КПС-Г від часу отвердження при 100°C і природи використаного отверджувача (хлориду амонію або сульфату алюмінію)

при його витратах на рівні 1 мас.% на 100% речовину від сухого залишку смоли.

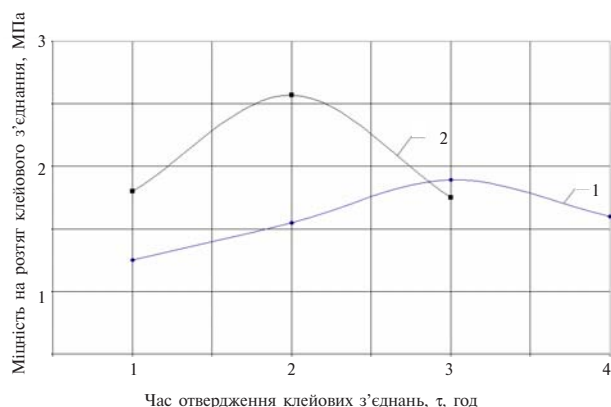


Рис. 1. Залежність міцності на розтяг клейових з'єднань на основі карбамідоформальдегідної смоли марки КПС-Г, отверджених сполуками різної природи (крива 1—1 мас.% хлориду амонію; крива 2—1 мас.% сульфату алюмінію на 100%-ву речовину від сухого залишку смоли), при температурі 100°C на повітрі, від часу отвердження

Як бачимо, в обох випадках, такі залежності мають екстремальний характер, з наступним, після досягнення максимуму, падінням міцності клейового з'єднання на розтяг.

При використанні в якості отверджувача хлориду амонію - максимальна величина міцності на розтяг (1,89 МПа) досягається через 3 години при витримці при 100°C (базова рецептура № 1). При використанні в якості отверджувача сульфату алюмінію (базова рецептура № 2) - максимальна величина міцності на розтяг складає 2,57 МПа (тобто на 0,67 МПа вища) і досягається вже через 2 год.

Це пояснюється тим, що в випадку використання, в якості отверджувача, солі більш сильної мінеральної кислоти (сульфату алюмінію), повніше реалізується ступінь структурування полімерної матриці за рахунок метилольних груп смоли і скоріше в часі.

Природно, що при зміні температурного режиму отвердження будуть змінюватися як величина σ_r клейового шару, так і час отвердження. Однак закономірність протікання цього процесу залишиться тією ж. Це обов'язково необхідно враховувати при виборі отверджувача та режиму отвердження (температури та часу отвердження клейової композиції).

На другому етапі досліджень, в подальших експериментах, за основу використовували базову рецептуру № 1 (отверджувач — хлорид амонію, температура отвердження — 100°C, час отвердження — 3 год).

В якості модифікаторів клейової композиції на основі карбамідоформальдегідної смоли КПС-Г використовували ТБТ, ТТБТОБ та продукт заміщення в ТТБТОБ однієї бутоксильної групи біля атома титану на залишок стеаринової кислоти (сполука № 1 табл. 1).

На рис. 2 графічно відображені залежності зміни міцності клейових з'єднань на основі базової рецептури № 1 в залежності від кількості і природи модифікатора, який використовували.

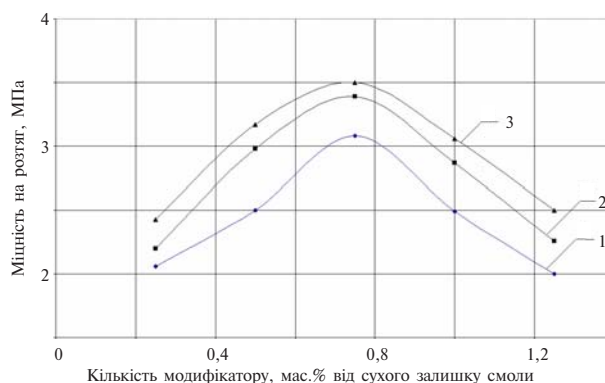


Рис. 2. Порівняльні графічні залежності міцності на розтяг клейових з'єднань від природи і кількості введеного в склад клейової композиції модифікатора (умови отвердження: $t=3$ год, $t=100^\circ\text{C}$). Номер кривої відповідає номеру модифікатора з табл. 2

Як видно з рис. 2, всі отримані залежності мають однаковий екстремальний характер, що свідчить про однаковий механізм фізико-хімічних процесів, які відбуваються в карбамідоформальдегідній матриці клейового з'єднання. Разом з тим, є і деяка різниця. Зі зміною природи модифікатора від ТБТ до ТТБТОБ, за рахунок введення в структуру молекули додатково атома бору, спостерігається зростання міцності клейового з'єднання на розтяг. Це можливо пояснити впливом сильнішого атома бору, як комплексоутворювача, на реалізацію в системі додаткової сітки, міцніших за водневі, координаційних взаємодій, які впливають на зростання як когезійних, так і адгезійних взаємодій.

При заміні в структурі ТТБТОБ однієї бутоксигрупи біля атома титану на залишок стеаринової кислоти і, одночасному формуванні в молекулі модифікатора, замість менш полярного зв'язку $\equiv\text{Ti}-\text{OC}_4\text{H}_9$, більш поляризованого зв'язку $\equiv\text{Ti}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$, спостерігається зростання міцності на розтяг клейового з'єднання вже до 3,5 МПа (при використанні сполуки № 3 табл. 1) проти 3,08 МПа для ТТБТОБ (при оптимальних витратах на рівні 0,75 мас.% на 100%

речовину від сухого залишку смоли).

Отримання такого результату виявилось несподіваним, оскільки, зміна бутоксигрупи в молекулі ТТБТОБ на стеаратацилоксирадикал в молекулі модифікатора, повинна була вплинути не на підвищення міцності клейового з'єднання, а скоріше навпаки. В той же час, довший, аліфатичний, жирний, об'ємний радикал (залишок стеаринової кислоти) скоріше повинен був вплинути на підвищення гідрофобності отвердженого клейового з'єднання. А, за рахунок свого набагато більшого об'єму в порівнянні з бутоксигрупою, він, виступаючи як пластифікатор, повинен був розпушувати макромолекули або сегменти карбамідоформальдегідної смоли, ускладнюючи можливість їх більш щільної упаковки, тобто сприяти зменшенню показника «міцність на розтяг».

Це може бути побічним доказом того факту, що бутоксигрупи біля атома титану в ТТБТОБ і в продуктах його модифікації стеариновою кислотою, в таких умовах отвердження не приймають участі в хімічних реакціях структурування просторової сітки.

Для перевірки вказаних міркувань, були виконані експерименти з модифікації карбамідоформальдегідної смоли в рецептурі клейового складу сполуками послідовної заміни в ТТБТОБ бутоксигруп (від 1 до 9) на стеаратацилоксильні залишки. Структурні формули таких похідних наведені в табл. 1, а залежність міцнісних характеристик клейових з'єднань за їх участю в якості модифікатора – у табл. 2.

Аналіз наведених в табл. 2 даних показує, що зі зміною в структурі ТТБТОБ кількості бутоксигруп, замічених на стеаратацилоксильний залишок (від 1 до 6) і подальшого використання таких сполук в якості модифікатора в клейових складах на основі карбамідоформальдегідної смоли, характер залежності міцності на розтяг від кількості модифікатора аналогічний раніше

розглянутим, а максимум показника міцності зростає до 4,15 МПа (сполука № 8 табл. 1) проти 3,39 МПа для клейового складу, модифікованого вихідним ТТБТОБ.

При подальшому використанні в рецептурі клейового складу в якості модифікатора продуктів з більш як 6 замічених бутоксигруп на стеаратацилоксильний залишок (сполуки № 7-9 табл. 2), спостерігається поступове зниження міцності клейового з'єднання на розтяг, спочатку невелике, а потім в більшому ступені. Одночасно спостерігається зменшення розчинності цих модифікуючих сполук в карбамідоформальдегідній смолі, спочатку повільно (для сполуки № 7), а для сполук № 8 і № 9 вже більш швидше.

Здається, що таку картину поведінки розглянутої низки модифікаторів в клейовій композиції на основі карбамідоформальдегідної смоли, можливо пояснити наступним:

– з одного боку, при заміні в молекулі модифікатора (ТТБТОБ) бутоксигруп на залишок стеаринової кислоти, збільшується кількість сильно поляризованих зв'язків в $\equiv\text{Ti}-\text{O}-\text{CO}-$, що є позитивним для реалізації зростання різного роду водневих і координаційних взаємодій в отвердженій полімерній матриці і для зростання когезійних і адгезійних взаємодій в ній;

– з іншого боку, одночасно в молекулі модифікатора збільшується частка жирних аліфатичних радикалів стеаринової кислоти, що призводить до підвищення його гідрофобних властивостей і зменшення розчинності в водному середовищі карбамідоформальдегідної смоли, яке провокує, спочатку ледь помітне та повільне мікрофазове розділення прогомогенізованої клейової композиції (з використанням сполуки № 7 табл. 1), а потім, все швидше і більш явне, фазове розділення. Тобто модифікатор не розподіляється рівномірно в матриці, і надлишкова частина його вже починає виконувати нега-

Таблиця 2

Сумарна таблиця міцності клейових з'єднань на розтяг (в МПа) в залежності від природи і кількості модифікатора, який додається

№ п/п	Міцність на розтяг (МПа) одержаного клейового з'єднання									
	Кількість модифікатора, мас.% від сухого залишку смоли	№ сполуки з табл. 1, яку використовували в якості модифікатора								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0,00	1,89	1,89	1,89	1,89	1,89	1,89	1,89	1,89	1,89
2	0,25	2,06	2,20	2,43	2,50	2,65	2,74	2,82	2,10	2,43
3	0,50	2,50	2,98	3,17	3,29	3,45	3,56	3,71	3,90	2,57
4	0,75	3,08	3,39	3,50	3,63	3,75	3,90	4,02	4,15	2,98
5	1,00	2,49	2,87	3,06	3,15	3,24	3,37	3,61	3,72	2,54
6	1,25	2,00	2,26	2,50	2,62	2,76	2,89	3,05	3,20	2,30

тивні функції, руйнуючи частину сітки фізичних взаємодій.

Взаємний вплив обох цих факторів і визначає сумарну картину впливу модифікатора на міцнісні характеристики отвердженого клейового з'єднання.

Враховуючи вищезазначені позитивні результати, були виконані дослідження властивостей деревностружкових плит на основі кращої клейової композиції, з використанням в якості модифікатора сполуки № 8 табл. 1, і порівнянні з аналогічними показниками зразків ДСтП на основі базового клейового складу, ТБТ та ТБТБОБ.

Для виключення похибок нерівномірного формування в лабораторних умовах тришарового пакету зразків ДСтП, порівняння їх фізико-механічних властивостей виконували на зразках одношарової ДСтП, товщиною 16 мм, зі стружки хвойних порід однорідного складу, фракції 10/5 з вологістю – 2,83 мас.% (після попереднього сушіння при 130°C протягом 4 год в термошафі).

Розрахункова густина готової плити складала – 700 кг/м³. Кількість карбамідоформальдегідної смоли на сухий залишок – 12 мас.% від кількості стружки. В якості отверджувача використовували хлорид амонію, в кількості 1 мас.% на 100% речовину від сухого залишку смоли, у вигляді 20% за масою водного розчину.

Режим пресування дослідних зразків ДСтП, в усіх випадках, був однаковим: температура пресування – 170°C, витримання в пресі під тиском – 7 хв, питомий тиск – 4 МПа.

В лабораторний змішувач завантажували розраховану кількість стружку. При її перемішуванні, додавали малими порціями раніше приготовлений рідкий клейовий склад (для базового зразка – без модифікатора, для дослідних зразків – з модифікатором).

Після закінчення додавання рідкої клейової складової суміш перемішували ще протягом 15 хв, потім одержану деревноклейову композицію зважували в необхідній кількості на одну запресовку, заповнювали нею форму, яку попе-

редньо встановлювали на промашений антиадгезійним мастилом піддон, завантажували деревноклейову масу, ущільнювали її в формі спеціальною трамбовкою. Потім форму знімали, накривали брикет зверху, змащеним, з боку стружки, антиадгезійним мастилом піддоном і розміщали заготовку плити в попередньо нагрітій прес гарячого пресування і витримували за вищеписаним режимом.

Після закінчення гарячого пресування, тиск знімали, виймали зразки ДСтП, витримували їх при кімнатних умовах 24 год, розрізали на зразки для випробувань, які досліджували на фізико-механічні показники у відповідності до діючих стандартів.

В табл. 3 наведені отримані фізико-механічні показники для дослідних зразків ДСтП.

Аналізуючи отримані результати, бачимо, що використання, в якості модифікатора для карбамідоформальдегідної смоли трис[три(бутоксид)титанокси]борану і продуктів його модифікації стеариновою кислотою дозволяє одержувати ДСтП з міцністю на згин, більш ніж в два рази вищою за базовий зразок. Однак показники водопоглинання та водонабрякання виявились дещо гіршими, ніж у базового зразка.

Це може бути пов'язано з тим, що в матриці ДСтП між атомами Ті та В і електроненазивними атомами кисню, нітрогену смоли та кисню стружки, в основному, реалізуються координаційні зв'язки з киснем.

Якщо формуються координаційні зв'язки Ті або В з нітрогеном, то вони, за даними [12], є гідролітично і хімічно стійкими, посилюючи такі властивості полімеру, в структурі якого вони реалізуються. Навпаки, реалізовані Ті або В координаційні зв'язки з киснем відрізняються низькою гідролітичною стійкістю.

Оскільки ці показники (водопоглинання та водонабрякання) суттєво не впливають на властивості ДСтП (ДСтП плити виробляють для виготовлення на їх основі меблів, які експлуатуються в кімнатно-сухих умовах), то такий шлях

Таблиця 3

Порівняльні властивості дослідних зразків ДСтП

Показники	Базовий зразок	Тип модифікатора		
		Сполука № 1 табл. 1	Сполука № 2 табл. 1	Сполука № 8 табл. 1
Густина зразків, кг/м ³	682	701	705	708
Міцність зразків на статичний згин, МПа	2,76	4,62	5,47	5,95
Водопоглинання при 20°C за 24 год, мас.%	52	80	60	53
Водонабрякання по товщині при 20°C за 24 год, мас.%	7,06	13,2	13,6	13,9

суттєвого підвищення міцності (майже в два рази) дає змогу переходити на виробництво тонких (10÷12 мм товщини) ДСтП конструкційно-го призначення і може зацікавити виробників.

Висновки

В результаті виконаних досліджень показано наступне:

– використання бортитановмісних сполук з стеаратацилоксильними групами біля атому титану, як модифікаторів карбамідоформальдегідних смол є позитивним і перспективним з метою підвищення міцності клейових з'єднань на їх основі;

– найкращі показники міцності клейового з'єднання на розтяг (4,15 МПа проти 1,89 МПа для базового немодифікованого зразка) досягнуті при використанні в якості модифікатора трис[ди(стеаратацилокси)(бутокси)титаноокси]-борану, в кількості 0,75 мас. % на 100%-ву речовину від маси сухого залишку смоли;

– наявність сировинної і промислової бази для виготовлення таких модифікаторів дозволяє рекомендувати їх для широкого застосування в галузі з виготовлення ДСтП, ДВП, МДФ, фанери та інших деревинних плитних матеріалів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Энциклопедия полимеров*. М.: Советская энциклопедия. – 1995. – Т.2. – С.1100-1118.
2. Акио К. Пат. 52-32909 Япония, МКИ В 29 J 5/04 (РЖХ. – 1978. – 13Т252П). Изготовление древесно-стружечных листовых материалов. – № 49–124953; заявл. 31.10.74; опубл. 24.08.77. – 3 с.
3. Ясуо М., Токаси И. Заявка 53-57238 Япония, МКИ С 09J 3/16 (РЖХ. – 1979. – 6Т470П). Клей для фанеры. – № 51-132472; заявл. 05.11.76; опубл. 24.05.78. – 4 с.
4. No B.Y., Kim M.G. Evaluation of melamine-modified urea-formaldehyde resins as particleboard binders // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2007. – Vol.106. – No. 3. – P.4148-4156.
5. Пат. 88211 Україна, МПК В 27 N 3/00. Спосіб виготовлення фанери / Бехта П.А., Бехта Н.С., Салдан Р.І. – № а 2007 15021; заявл. 29.12.2007; опубл. 25.09.2009, Бюл. № 18. – 3 с.
6. Пат. 89091 Україна, МПК В 27 L 5/00. Спосіб виготовлення фанери / Бехта П.А., Бехта Н.С., Салдан Р.І. – № а 2008 01637; заявл. 08.02.2008; опубл. 25.12.2009, Бюл. № 24. – 4 с.
7. *Оризарски И.В.* А.с. 24339 Болгария, МКИ D 21 H 3/50 (РЖХ. – 1982. – 2Т811П). Способ получения проклеивающего препарата для бумаг и картонов. – № 36239; заявл. 10.05.77; опубл. 25.02.80. – 2 с.
8. А.с. 891739 СССР, МКИ С 09J 3/16 (РЖХ. – 1982. – 20Т322П). Клеевая композиция / Бучнева Е.А., Минин А.Н., Боронникова В.Л., Чечко Д.И., Бахар Л.М. – № 2803518; заявл. 30.07.79; опубл. 28.01.81, Бюл. № 47. – 3 с.
9. Романов Н.М., Соколова С.Н. Пат. 2286356 РФ. МПК С 08 G 12/12, С 08 G 12/40. Способ получения карбамидоформальдегидных смол. – № 2000 4128968/04; заявл. 10.03.2006; опубл. 27.10.2006, Бюл. № 4. – 5 с.
10. Синтез и свойства [(бутокси)титаноокси]боранов / Н.Я. Кузьменко, С.Н. Кузьменко, О.В. Скринник // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2014. – №1. – С.53-57.
11. Синтез и физико-химические свойства [(бутокси)-(стеаратацилокси) титаноокси] боранов / Н.Я. Кузьменко, С.Н. Кузьменко, О.В. Скринник и др. // *Изв. ВУЗов. Сер. Химия и химическая технология*. – 2015. – Т.58. – № 9. – С.10-14.
12. Коршак В.В., Замятина В.А., Бекасова Н.И. *Борорганические полимеры*. – М.: Наука, 1975. – 255 с.

Надійшла до редакції 24.05.2017

EFFECTS OF NATURE AND CONTENT OF MODIFIER CONTAINING TITANIUM AND BORON ON THE STRENGTH OF UREA-FORMALDEHYDE POLYMER

M.Ya. Kuzmenko, S.M. Kuzmenko, A.V. Gribenko

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

The effects of the nature and content of a modifier containing titanium and boron on the strength properties of a cured urea-formaldehyde adhesive layer are reported in the paper. The following series of modifiers are investigated: tetrabutoxytitanium, tris [tri (butoxy) titanoxyl] borane and the products of substitution of butoxy groups in tris [tri (butoxy) titanoxyl] borane with stearic acid residue. The highest tensile strength of adhesive compounds on the basis of urea-formaldehyde resin is achieved when tris [di(stearate cyloxy)-(butoxy) titanoxyl] borane is used; it reaches 4.15 MPa, which is 2.26 MPa higher than that of the basic sample (increased by 119.6%). This is possible due to the formation of coordination bonds between the complex-forming atoms (B and Ti) of a modifier and electronegative atoms (O and N) of the resin, or oxygen atoms of the cellulose links. These coordination bonds are formed in the cured adhesive layer on the basis of urea-formaldehyde resin; they being stronger than hydrogen bonds.

Keywords: urea-formaldehyde resin; modifier; adhesive compounds; wood; tetrabutoxytitanium; tris [tri(butoxy)titanoxyl] borane; tris [di(stearatacyloxy) (butoxy)-titanoxyl] borane.

REFERENCES

1. *Entsiklopediya polimerov* [Encyclopedia of polymers]. Sovetskaya Entsiklopediya Publishers, Moscow, 1995, vol. 2, pp. 1100-1118. (in Russian).
2. Akio K., *Manufacture of wood-shaving materials*. Patent JP, no. 52-32909, 1977.
3. Yasuo M., Tokasi I., *Adhesive for plywood*. Patent JP, no. 53-57238, 1978.

4. No B.Y., Kim M.G. Evaluation of melamine-modified urea-formaldehyde resins as particleboard binders. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, vol. 106, pp. 4148-4156. Available at: <http://dx.doi.org/10.1002/app.26770>.

5. Bechta P.A., Bechta N.S., Saldan P.I., *Sposib vygotovlenn'ya fanery* [Method of manufacturing plywood]. Patent UA, no. 88211, 2009. (in Ukrainian).

6. Bechta P.A., Bechta N.S., Saldan P.I., *Sposib vygotovlenn'ya fanery* [Method of manufacturing plywood]. Patent UA, no. 89091, 2009. (in Ukrainian).

7. Orizariski I.V., *Method for the production of sizing agent for papers and cardboards*. Patent BG, no. 24339, 1980. (in Bulgarian).

8. Buchneva E.A., Minin A.N., Boronnikova V.L., Chechko D.I., Bakhar L.M., *Kleevaya kompozitsiya* [Adhesive composition]. Patent USSR, no. 891739, 1981. (in Russian).

9. Romanov N.M., Sokolova S.N., *Sposob polucheniya karmidoformal'degidnukh smol* [Method for the production of urea-formaldehyde resins]. Patent RU, no. 2286356, 2006. (in Russian).

10. Kuzmenko N.Ya., Kuzmenko S.N., Skrynnyk O.V. Sintez i svoistva [(butoksi) titanoksi] boranov [Synthesis and properties of [(butoxy) titanoxo boranes]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2014, no. 1, pp. 53-57. (in Russian).

11. Kuzmenko N.Ya., Kuzmenko S.N., Skrynnyk O.V. Sintez i fiziko-khimicheskie svoistva [(butoksi) (stearatatsiloksi) titanoksi boranov] [Synthesis and physicochemical properties of [(butoxy) (stearate acyloxy) titanoxo boranes]. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*, 2015, vol. 58, no. 9, pp. 10-14. (in Russian).

12. Korchak V.V., Zamyatina V.A., Bekasova N.I., *Bororganicheskiye polimery* [Organoboron polymers]. Nauka, Moscow, 1975. 255 p. (in Russian).