

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

Факультет природничих наук

Кафедра хімії

ДИПЛОМНА РОБОТА

другого (магістерського) рівня вищої освіти

на тему «Використання дрібнодисперсних наповнювачів для модифікації
карбамідоформальдегідних смол»

Виконав: студент II курсу,

групи Х-1м

спеціальності 102.Хімія

Цінурчин В.І.

Керівник к.т.н., доцент

кафедри хімії Федорченко С. В.

Рецензент к.т.н., доцент

кафедри хімії Хацевич О.М.

Івано-Франківськ – 2023

АНОТАЦІЯ

Цінурчин В.І. Використання дрібнодисперсних наповнювачів для модифікації карбамідоформальдегідних смол. – Дипломна робота за спеціальністю – 102 хімія. – Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника. – Івано-Франківськ, 2023. – 48 с.

Дипломна робота є рукопис, що містить аналіз сучасних літературних джерел інформації щодо використання різних дрібнодисперсних наповнювачів для модифікації карбамідоформальдегідних смол. Проведено модифікацію карбамідоформальдегідних смол - SiO_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, TiO_2 . Досліджено вплив різної концентрації дрібнодисперсних наповнювачів на вивільнення вільного формальдегіду з карбамідоформальдегідних смол. 48 с., Рис.17, Табл.8, Літ 57

Ключові слова: карбамідоформальдегідна смола, вільний формальдегід, наночастинки, дрібнодисперсні частинки SiO_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, TiO_2 .

Tsinurchyn V.I. The use of finely dispersed fillers for the modification of urea-formaldehyde resins. - Thesis in the specialty - 102 chemistry. - Prykarp. national University named after V. Stefanyka. – Ivano-Frankivsk, 2023. – 43 p.

The thesis is a manuscript containing an analysis of modern literary sources of information on the use of various finely dispersed fillers for the modification of urea-formaldehyde resins. Modification of urea formaldehyde resins - SiO_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, TiO_2 - was carried out. The influence of different concentrations of finely dispersed fillers on the release of free formaldehyde from urea-formaldehyde resins was investigated. 48 p., Fig. 15, Table 8, Lit. 57

Key words: urea formaldehyde resin, free formaldehyde, nanoparticles, fine particles of SiO_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, TiO_2 .

ЗМІСТ

Умовні позначення.....	4
Вступ.....	5
Розділ 1. Літературний огляд.....	7
1.1. Карбамідоформальдегідна смола, використання та модифікація.....	7
1.2. Вплив додавання нано-SiO ₂ на властивості карбамідо- формальдегідної смоли	20
Розділ 2. Експериментальна частина.....	34
2.1. Методика визначення вмісту вільного формальдегіду.....	34
2.2. Додавання частинок некондиційного SiO ₂	35
2.3. Додавання наночастинок SiO ₂ марки А-300.....	36
2.4. Додавання частинок Mg(OH) ₂	38
2.5. Додавання наночастинок TiO ₂	39
Висновки.....	41
Список використаної літератури.....	43

УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

RHMU - полімерні ланцюги;

NVT – постійні: кількість частинок, об'єм і температура;

NPT – постійні: кількість частинок, тиск і температура;

RDF – функція радіального розподілу ;

КФС – карбамідоформальдегідна смола;

ВСТУП

Актуальність теми. Карбамідоформальдегідні смоли – олігомерні продукти поліконденсації карбаміду з формальдегідом, здатні перетворюватися в просторові (зшиті) полімери. Незатверділі карбамідоформальдегідні смоли, незалежно від способу їх отримання, мають лінійну будову, а їх ступінь поліконденсації, як правило, не перевищує 7-8. Карбамідні смоли представляють собою в'язкі розчини. Незважаючи на виділення формальдегіду та недостатню стійкість до температури, вона все ще є найпоширенішим клеєм у деревообробній промисловості завдяки дешевій сировині, простоті приготування, чудовим властивостям склеювання та гарній вологостійкості. На карбамідоформальдегідні клеї в даний час припадає 90% клею, що використовується в деревних плитах, і 60% загального споживання клеїв в деревообробній промисловості. З екологічних міркувань композицією з низьким молярним співвідношенням формальдегід/сечовина та порційною подачею сечовини можуть отримати КФС з відносно низьким вмістом вільного формальдегіду, але це погіршує міцність з'єднання смоли. Тому актуальним напрямком дослідження є додавання різних нанонаповнювачів, щоб підвищити міцність з'єднання КФС і зменшити вміст вільного формальдегіду [1-2].

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, наказами, рішеннями. Тема дипломної роботи затверджена на засіданні кафедри хімії (протокол № 2 від 21 вересня 2022 р).

Мета та завдання дослідження.

Мета роботи полягає в узагальненні сучасних літературних джерел інформації щодо використання різних дрібнодисперсних наповнювачів для модифікації карбамідоформальдегідних смол, проведення модифікації карбамідоформальдегідних смол, та визначення впливу модифікації різною концентрацією дрібнодисперсних наповнювачів на вивільнення вільного формальдегіду з карбамідоформальдегідних смол.

Предметом дослідження є вплив дрібнодисперсних наповнювачів на виділення вільного формальдегіду з карбамідоформальдегідних смол.

Об'єктом дослідження карбамідоформальдегідна смола.

Для досягнення поставленої мети потрібно було вирішити наступні **завдання:**

- Провести аналіз сучасних літературних джерел інформації;
- Модифікувати карбамідоформальдегідну смолу SiO_2 та визначити вплив модифікації на вивільнення вільного формальдегіду;
- Модифікувати карбамідоформальдегідну смолу $\text{Mg}(\text{OH})_2$ та визначити вплив модифікації на вивільнення вільного формальдегіду;
- Модифікувати карбамідоформальдегідну смолу TiO_2 та визначити вплив модифікації на вивільнення вільного формальдегіду;

РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Карбамідоформальдегідна смола, використання та модифікація

1.3 Карбамідоформальдегідні смоли (UF) для клеїв викликають особливий інтерес серед інших термореактивних полімерів, що застосовуються в широкій галузі технології дерев'яних панелей. UF є найпоширенішими термореактивними смолами, типовими для клеїв, утворених у результаті реакцій поліконденсації, широко застосовуваних у промисловості деревних композитів. Виділення формальдегіду (FE) у продуктах дерев'яних панелей, скріплених UF-смолами, є одним із головних недоліків UF-смол. Зростання попиту на екологічно чисті продукти вимагає рішучого поштовху до просування науки про наночастинки. Використання різних типів наночастинок із цікавими властивостями завдяки великій площі поверхні та, іноді, високим співвідношенням сторін може покращити бажані властивості смоли. Тим не менш, для гарантування високої ефективності слід досліджувати різні особливості нанопосилених UF-смол, включаючи тип наноматеріалів, їх структуру та продуктивність, які визначають сумісність між UF-смолами та наноматеріалами. У цьому критичному огляді вперше підкреслюється важливість нещодавнього прогресу в покращенні цільових властивостей UF-смол, таких як механічні властивості, термічна поведінка та поведінка при затвердінні, а також виділення формальдегіду в присутності наночастинок. Обговорюються ці та інші аспекти таких інженерних смол, а також оцінюються їхні майбутні перспективи. Використання наночастинок у рідких UF поліконденсатах має потенціал для значного зниження небезпеки для навколишнього середовища та здоров'я. У цій статті також буде підсумовано нові можливості нанотехнологій для розробки та адаптації екологічно чистих UF-зв'язаних композитів

В останні роки технологія клейового склеювання стала загальною, оскільки вона здатна з'єднувати різні типи матеріалів, наприклад метали,

деревину, панелі та полімерні композити. Адгезивне склеювання можна використовувати в багатьох галузях, таких як аерокосмічна промисловість, автомобільна промисловість, будівництво, електронні системи та інші, оскільки властивості клеїв (їх низька питома вага, низька вартість, адаптованість до різних умов затвердіння) були головною привабливістю для промисловості [3,4]. Крім того, клеї відіграють унікальну роль в ефективному використанні деревних ресурсів, а також у розвитку та швидкому зростанні промисловості композитів на основі деревини [3,5]. Загалом, аміносмоли є термореактивними полімерами, які все частіше застосовуються у склеєних з'єднаннях і конструкціях, покриттях, ламінатах, формувальних сумішах і деревних композитних панелях [3,6].

Сечовиноформальдегідні клеї — це особлива група полімерних матеріалів, які багато в чому відрізняються від більшості інших типів клеїв на основі формальдегіду. Понад вісімдесят відсотків деревних композитів у світі, таких як деревно-волокнисті плити високої та середньої щільності (МДФ), виробляються з використанням карбамідоформальдегідних клеїв [3,7]. Наприклад, глобальне виробництво МДФ становить понад 100 млн м³ на рік [3,8]. Відповідно, вивчення карбамідоформальдегідних смол все ще є важливою сферою досліджень клеїв для деревних композитів. Через зростаючі вимоги до оптимізації карбамідоформальдегідних смол і розробки в технології їх виробництва на майбутнє, наночастинки нещодавно привернули великий інтерес як у дослідженнях, так і в промисловості [3,9]. Клеї, що застосовуються у виробництві композитних матеріалів на основі деревини, які використовуються в основному в меблевій та будівельній промисловості, впливають на властивості композитів. Клеї впливають на всі аспекти композитів, від їхніх фізико-механічних властивостей до ефективності у вологих умовах. У промисловості композитів використовуються майже виключно синтетичні адгезиви, такі як карбамідоформальдегідні і меламіно-сечовино-формальдегідні смоли [10-12].

«Нано» гіпотеза полягає в тому, що використання наномасштабних фаз у матеріалі призведе до створення нових композитів із характеристиками, несподіваними для стандартних композитів [13-15]. Наноматеріали є результатом розробки на наномасштабному рівні та мають наномасштабні розміри від 1 до 100 нм для різних застосувань [16-20]. Наноматеріали використовувалися для покращення застосувань, які вимагають чудових властивостей, таких як полімерні нанокомпозити [21, 22]. Отже, нанокомпозит із термореактивної смоли – це комбінація наноматеріалів і полімерної матриці. У полімерних системах чудові фізичні та хімічні властивості досягаються залежно від способу, яким наночастинки дисперговані в матриці [3,23-27]. Загалом очікується значна зміна характеристик термореактивних полімерних нанокомпозитів у порівнянні зі звичайними термореактивними полімерними композитами, що містять мікронаповнювачі, відомі як дисперсні композити. Це результат помітно покращеної взаємодії між полімером і наповнювачем. Формальдегід використовується в промисловості для приготування смол і клеїв, що використовуються для склеювання деревних композитів [28].

Загалом, карбамідоформальдегідний-синтез зазвичай здійснюють у двоетапний процес. По-перше, метилолювання відбувається в слаболужних умовах, як правило, із загальним початковим молярним співвідношенням формальдегіду до сечовини = 1,8-2,5:1. Початкове молярне співвідношення нижче ніж 1,8:1 для UF смоли під час синтезу може призвести до деяких проблем з осадженням під час стадії кислотної конденсації, викликаючи неоднорідності в реакційній суміші та проблеми з вимірюванням кінцевої точки реакції смоли за точкою помутніння (каламутності). Рівень рН доводять до 7 або вище, а температуру до приблизно 90°C, оскільки гідроксиметильні групи, які утворюються на початкових стадіях, швидко конденсуються в помірно кислих умовах [29, 30]. В результаті в результаті реакцій конденсації між сечовиною і формальдегідом (CH_2O) утворюються

високозшиті полімерні, напівкристалічні, термореактивні продукти. Карбамідоформальдегідна адгезивна смола утворюється на етапі кислотної конденсації, як показано на Рис.1.1:

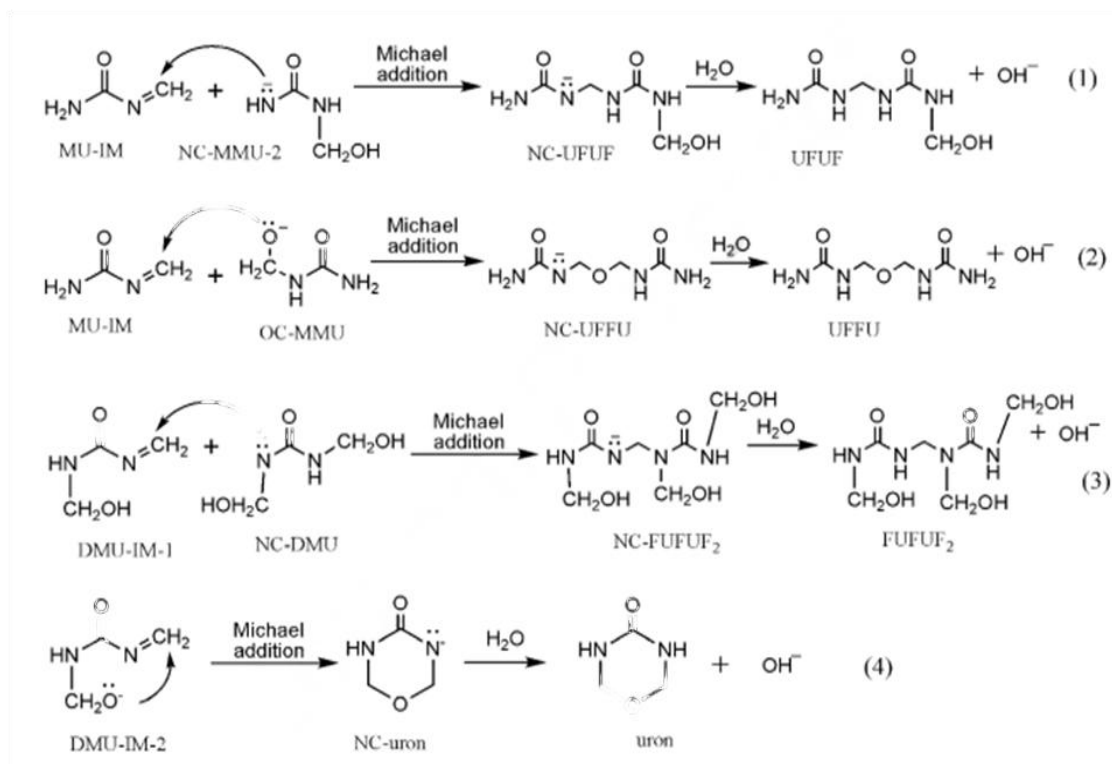


Рис.1.1. Механізм, запропонований для реакцій конденсації [31]

Гідроксиметильні групи (а саме: моно, ди та три), формальдегід та сечовина все ще присутні в реакторі. На другому етапі рН доводять до 4-5, і конденсація відбувається в помірно кислих умовах. Карбамідоформальдегідні смоли в даний час є найпоширенішими клеями для деревини, які використовуються для внутрішнього нанесення дерев'яних панелей [32]. Продукти на основі нанотехнологій створили численні світові можливості для індустрії композитів на основі клеїв для розробки клеїв нового покоління з кращими властивостями [33]. Таким чином, використання нанотехнологій шляхом включення наноматеріалів в карбамідоформальдегідні смоли може забезпечити високоефективні нові композити, які можна застосовувати в багатьох галузях промисловості [34].

Вплив наночастинок на властивості та ефективність карбамідоформальдегідних смол. Наночастинки привернули широку увагу

в академічних і промислових сферах через свій малий розмір і переваги великої площі поверхні. Додавання наноматеріалів до карбамідоформальдегідних клеїв є практичним підходом до розробки багатофункціональних структурних нанокомпозитів карбамідоформальдегідної смоли. Як показано в Таблиці 1.1, на основі їх джерела, типу, розміру, вмісту та форми наночастинки можуть посилювати різні властивості карбамідоформальдегідних клеїв [3,35]

Таблиця 1.1.

Поширені наноматеріали та їхній потенційний вплив на карбамідоформальдегідні полімери

Тип наноматеріалу		Властивості
Мінеральні наночастинки	Глина Na-монтморилоніт (Na-MMT)	Низька вартість, механічне зміцнення, вогнестійкість, термостійкість, зниження виділення формальдегіду, підвищення міцності з'єднання
Наночастинки на основі вуглецю	Багатошарові вуглецеві нанотрубки (MWCNT) Целюлозне нановолокно Нанокристали целюлози (NCC) Мікрофібрильована целюлоза (MFC)	Механічна міцність, теплопровідність, зниження виділення формальдегіду, підвищення міцності склеювання
Оксиди наночастинок	TiO ₂ SiO ₂ Al ₂ O ₃	Механічне та термічне укріплення, зниження виділення формальдегіду

Таким чином, наноматеріали можуть впливати на кінцеві механічні властивості карбамідоформальдегідних полімерів, поведінку при затвердінні, виділення формальдегіду та вогнестійкість навіть при низьких рівнях додавання. Включення наночастинок в карбамідоформальдегідну адгезивну полімерну матрицю може забезпечити високоефективні нові матеріали, які

можуть знайти застосування в багатьох галузях промисловості. Часто використовуваними нанонаповнювачами є глинисті мінерали (наприклад, монтморилонітова наноглина, каолінит), різні оксиди (наприклад, TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3), матеріали на основі вуглецю (наприклад, вуглецеві нанотрубки (CNT), графіт, целюлозне нановолокно) [3,36], метали і металеві сплави (наприклад, Al, Fe). Рис.1.2. ілюструє мікроскопічні зображення деяких наночастинок.

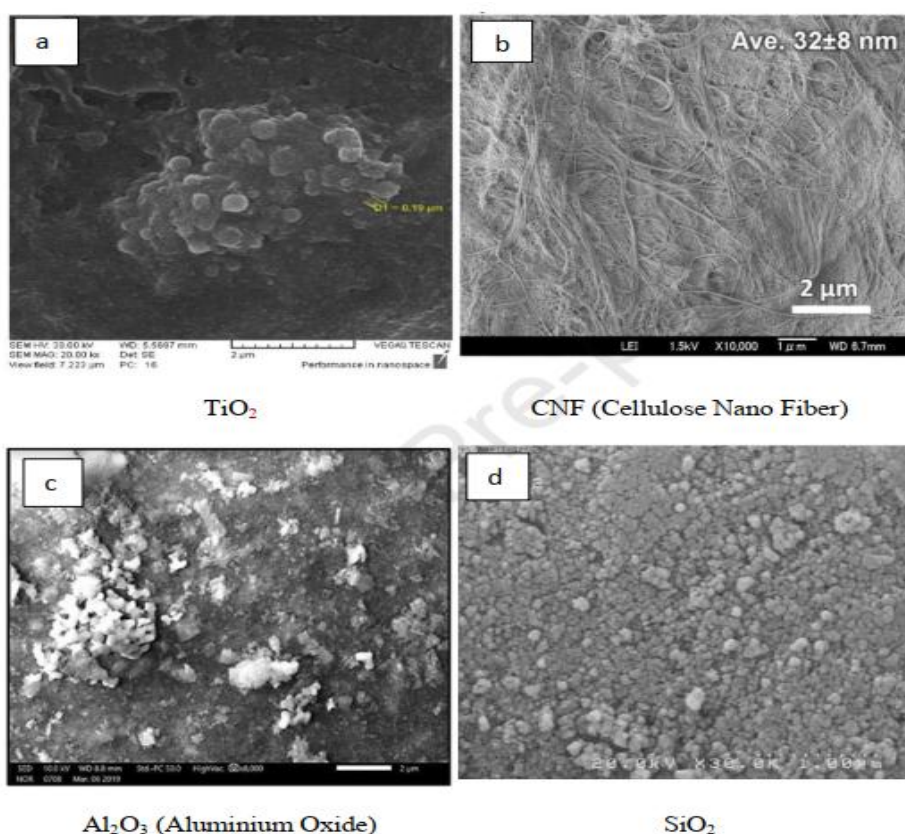


Рис.1.2. Мікроскопічні зображення деяких із найбільш використовуваних наночастинок SiO_2 [37], целюлозних нановолокон [38], TiO_2 [39], Al_2O_3 [40]

Композиція карбамідоформальдегідної смоли з наночастинками.

Нанокompозити є новою перспективною групою матеріалів, що містять наповнювач. Полімерні нанокompозити є стандартними композитами з тією різницею, що вони мають принаймні одну фазу в нанометровій області. Було встановлено, що це є ключем до значного покращення їх механічних і фізичних властивостей [85-87]. Останніми роками науковий і промисловий

інтерес зосередився на полімерних нанокompозитах через їх унікальні характеристики, які виникають завдяки комбінації полімеру та наноматеріалів [88-90]. У багатьох звітах повідомлялося про розробку нанокompозитів [91-93]. Проте дослідження щодо оцінки наночастинок у клейовій промисловості обмежені. Оскільки клеї відіграють важливу роль у деревообробній промисловості, властивості та ефективність композитних виробів на основі деревини в першу чергу залежать від якості їх клею.

Виділення формальдегіду. Незважаючи на те, що UF полімери широко використовуються для багатьох цілей, переважно як клеї, викиди НСНО в навколишнє середовище з рідкого розчину UF полімеру є однією з найбільш критичних проблем, з якими стикається промисловість деревних композитів. В останні роки, у зв'язку зі зростанням глобальної обізнаності про навколишнє середовище та занепокоєнням щодо токсичності НСНО, багато дослідників провели дослідження щодо екологічно чистих полімерів для зниження вмісту вільного НСНО. Вміст НСНО в UF полімерах поступово знижувався протягом багатьох років, оскільки це один із найефективніших методів зменшення викидів НСНО. В останні десятиліття було докладено великих зусиль для зменшення FE з композитів на основі деревини, таких як зниження молярного співвідношення формальдегіду до сечовини під час синтезу смоли [45] і додавання поглиначів формальдегіду [49, 61, 123, 145]. Використання наночастинок у рідких UF полімерних полімерах може значно знизити небезпеку для навколишнього середовища та здоров'я. Використання наночастинок, що демонструють здатність до поглинання, бар'єрні властивості та здатність екранувати, може ефективно зменшити випромінювання НСНО з УФ-зв'язаних ДВП [124, 146-148].

Candan та ін. [149] представили неорганічні наноматеріали, такі як нано SiO_2 , нано Al_2O_3 і нано ZnO , щоб зменшити викиди НСНО з UF-зв'язаних деревних композитів. Повідомлялося, що УФ-скріплені ДВП покращилися за допомогою 1% наноксиду алюмінію або 3% наноксиду цинку та мали

найнижче значення викидів НСНО. Чжан та ін. [113, 114] повідомили, що композиції на основі UF адгезиву, модифіковані нанокристалічною целюлозою (NCC), зменшують випромінювання НСНО. Зменшення викидів НСНО на 21,3-53,2% було виявлено для UF клеїв залежно від вмісту NCC. Айрілміс та ін. [105] включили мікрофібрильовану целюлозу (MFC, 5 мас.%) до трьох сортів рідких UF клеїв (Super E0, E0 та E1), і було визначено викиди НСНО виробленого клеєного бруса (LVL). Результати показали, що модифікація MFC показала істотний вплив лише на UF полімер класу Super E0 щодо зменшення викидів НСНО. На відміну від цього, рідкі UF-полімери класу E0 та E1 не показали того самого. Кадематорі та ін. [123] повідомили про включення невеликих відсотків наночастинок оксиду алюмінію в УФ-адгезивний полімер. Дослідження показали, що наночастинок Al_2O_3 діяли як уловлювач формальдегіду в UF, значно знижуючи вільну емісію НСНО в композитах MDF за температури навколишнього середовища та в певному діапазоні реакцій затвердіння UF при високій температурі. Йованович та ін. [142] досліджували модифіковані композити з мікро/нано- TiO_2 , які були опромінені (50 кГр). Вплив γ -опромінення досліджували за відсотком вивільненого вільного НСНО до та після опромінення. Мінімальний відсоток (0,16%) вивільненого вільного -НСНО був отриманий в композитах UF/нано- TiO_2 після γ -опромінення, що вказує на значне поліпшення гідролітичної стабільності з композитом UF з мікро- TiO_2 (0,52%). Вплив низького γ -опромінення на гідролітичну стабільність і термоокислювальну поведінку синтезованих нано- SiO_2 і UF полімерів, модифікованих деревним борошном (WF), досліджував Петкович [150].

Мінімальний відсоток вивільненого НСНО був знайдений у неопроміненому композиті UF/кремнезем/WF на рівні 0,12%, тоді як у неопроміненних композитах UF/кремнезем і UF/WF найнижчі викиди НСНО були визначені на рівні 0,42% та 0,24% , відповідно. γ -опромінення знизило відсоток вільного НСНО, знайденого в нано- SiO_2 та WF модифікованих UF

полімерах. І навпаки, втрата маси та відсоток непрореагованого НСНО були відносно високими після опромінення модифікованого композиту UF/SiO₂/WF. Як правило, композити з ДВП, скріплені УФ-клеями, що містять целюлозні нановолокна (CNF), мали нижчі викиди НСНО, ніж звичайні УФ-клеї. Це можна пояснити великою кількістю гідроксиметильних груп (-CH₂OH), які можуть реагувати з формальдегідом, що не прореагував, полімерного адгезиву UF [35]. Мослемі та ін. [109] досліджували вплив целюлозних нановолокон, витягнутих із рисової соломи, на УФ клеї. Отримані результати показали, що найвищі значення викидів НСНО були у композитів, зв'язаних комерційними UF (7,85 мг/л), тоді як найнижчі викиди НСНО були зареєстровані у ДВП, зв'язаних UF, що містить 2,0% целюлозних нановолокон (5,95 мг/л), які були на 24% нижче, ніж отримано з контрольних композитів. Кількість виділеного вільного формальдегіду коливалася майже на 13–25% нижче, ніж у композитах, виготовлених із промислових рідких UF полімерів, залежно від завантаження целюлозних нановолокон у композитах. Lee [151] підготував пористий нанорозмірний карбамідоформальдегідний полімерний порошок. Формальдегід прореагував із сечовиною при або нижчому стехіометричному (еквімолярному) вмісті НСНО. Крім того, з порошків не спостерігалось випромінювання НСНО, на відміну від інших порошків, вироблених із більш високим молярним співвідношенням F/U. Це пояснюється тим, що полімерний порошок мав лінійну структуру з водневими зв'язками, а не ковалентно зшитий.

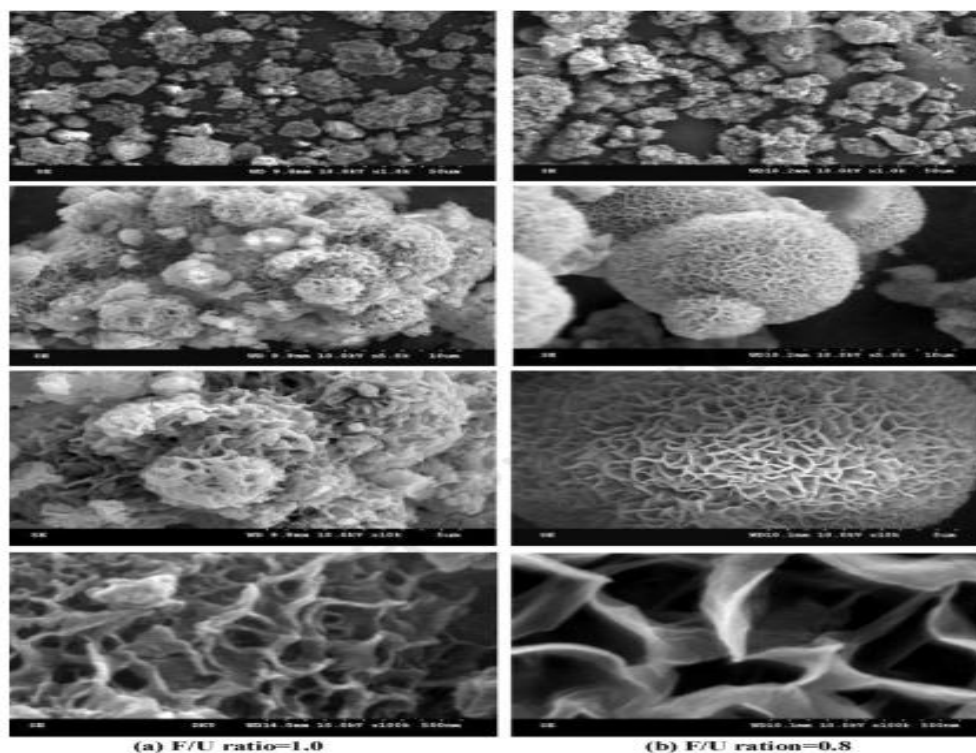


Рисунок 1.8. SEM зображення полімерного порошку, отриманого з сечовини та формальдегіду. [151]

Нещодавно випромінювання НСНО двох рідких композитів на основі нанокремнезему, зв'язаних сечовиною та формальдегідом, із похідними кумарину (назви К-1 та К-2) було досліджено Јовановіс та ін. [143]. К-1 — це 3-нітро-4-(п-толіламіно)-2Н-хромен-2-он, а К-2: 4-((3-нітро-2-оксо-2Н-хромен-4-іл)аміно) бензолсульфонамід, завдяки чому результати показали, що вільне випромінювання НСНО модифікованого композиту UF/K-1/SiO₂ було меншим, ніж для модифікованого композиту SiO₂/K-2/U та немодифікованих наноклейків на основі UF на основі SiO₂. Ю та ін. [119] синтезували нові парафінові композити сечовина-формальдегід/мікро β-циклодекстрин (UFs/ β-CD), які були покращені за допомогою TiO₂/nano з використанням силанового сполучного агента KH560 за допомогою полімеризації та реакцій щеплення.

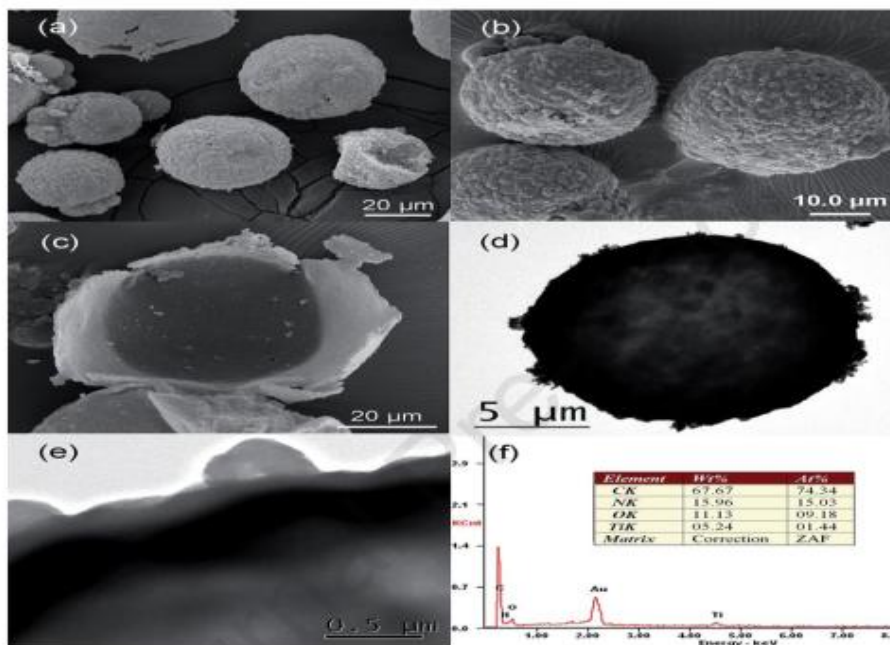


Рис. 1.9. Типові SEM мікрофотографії (а–с), TEM зображення (d і e) і спектр EDS (f) готових композитів $\text{TiO}_2\text{-b-CDUF/мікро TiO}_2\text{-b-CD}$. [119]

Зао розглянув вплив низького вмісту формальдегіду на молярні співвідношення сечовини в рідкому UF полімері, який містить нанокремнеземний наповнювач, і зауважив, що розширення нанокремнезему зменшує вміст вільного HCHO [144]. Дудкін та ін. вивчали вплив включення наноксиду алюмінію на властивості UF полімеру. Використання нанонаповнювача Al_2O_3 , включеного в UF-смола, показало подальше зниження вмісту HCHO [117]. Хан та ін. досліджував вплив мікрowęглецевих матеріалів як наповнювача на UF полімер. З додаванням węглецевих матеріалів у рідкий UF-полімер вміст HCHO зменшувався. При 1% масової концентрації найбільше зниження вмісту HCHO було отримано за допомогою методу перфоратора, що вказує на те, що не потрібна більш висока концентрація węглецевих матеріалів [144]. На рисунку 20 представлені результати, отримані в результаті оцінки впливу вмісту вологи плити на вміст вільного формальдегіду.

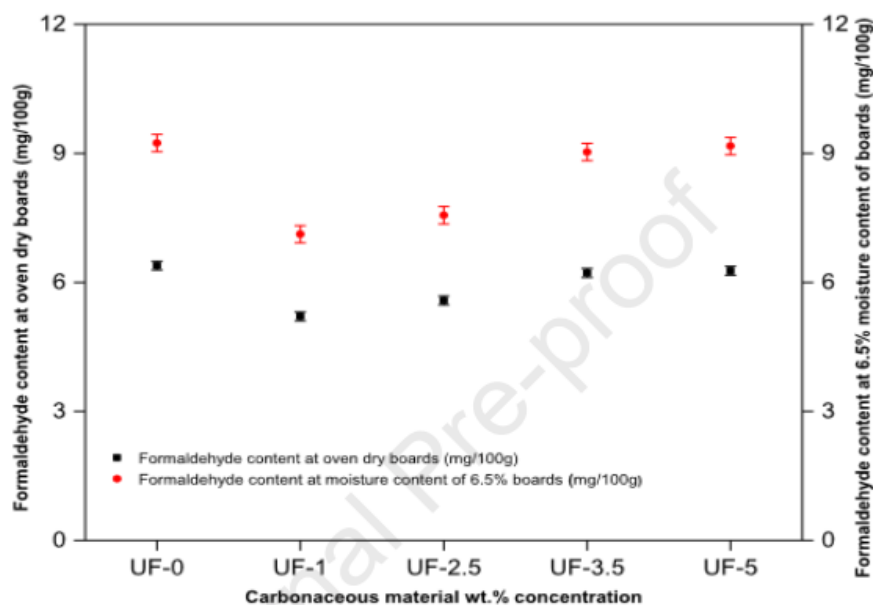


Рисунок 1.10. Вміст вільного формальдегіду в композитах з використанням методу перфоратора з різними концентраціями вуглецевих матеріалів [144]

Вуглецевмісні матеріали додавали в UF-полімер на рівнях 1, 2,5, 3,5 і 5% (мас./мас.). Чистий зразок UF полімеру отримав позначення UF-0, тоді як модифіковані UF полімери отримали назви UF-1, UF-2,5, UF-3,5 та UF-5 відповідно. SEM-зображення, що показують вплив вмісту вуглецевого матеріалу на морфологію, показано на малюнку 21. Композит UF з 1 мас.% вуглецевого матеріалу (UF-1), як показано на малюнку 21 (а), ілюструє хорошу взаємодію та дисперсію між UF полімером і вуглецевий матеріал. Ультрафіолетовий композит із 5 мас.% вуглецевого матеріалу (UF-5), як показано на малюнку 21 (b), чітко показує, що відбулася агломерація вуглецевого матеріалу.

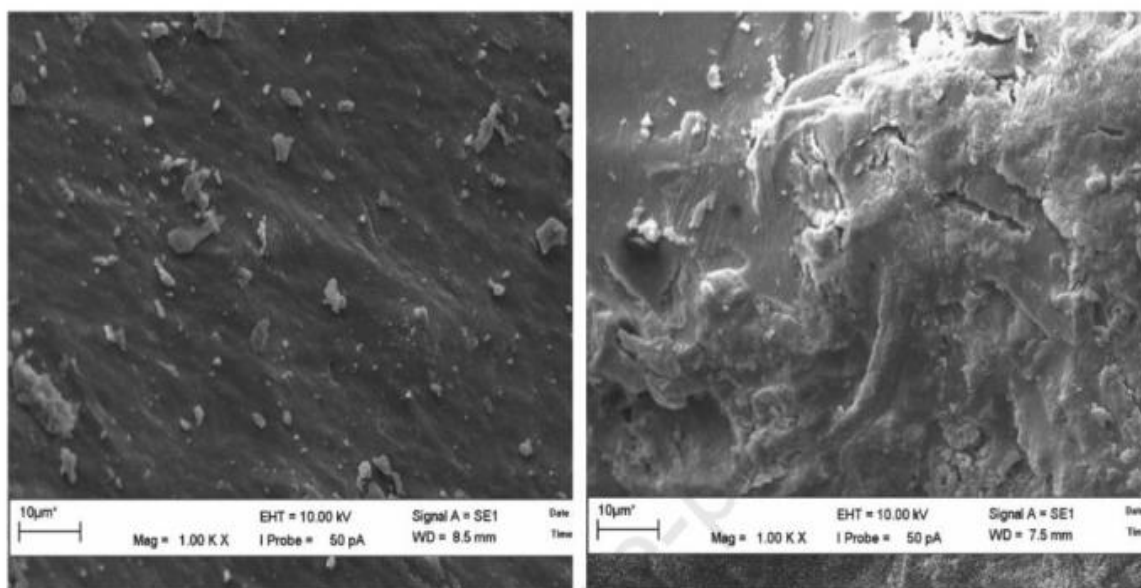


Рис. 1.11. SEM-зображення UF композитних поверхонь (а) з 1 мас.% вуглецевого матеріалу (b) з 5 мас.% вуглецевого матеріалу. [144]

Дуань та ін. підготували новий, потенційно більш ефективний уловлювач НСНО в мікрокапсулах етилцелюлози (UC), що містять сечовину, за допомогою традиційного методу осушення всередині рідини. Результати показали, що додавання UC мікронного розміру, що містить сечовину, до смоли може значно зменшити ступінь FE. Результати вимірювання показали, що вільний FE композиту значно зменшився з поступовим збільшенням UC від 0,5 до 2,5 мас. % (як за короткий (3 години), так і за тривалий (12 тижнів) періоди [145]. Нещодавно Yadav et al. вивчали вплив додавання чистої нано глини (PNC) або модифікованої нано глини (MNC) з іонами перехідних металів (TMI) на властивості UF клейових полімерів. Усі полімери UF, що містять модифікацію PNC або MNC, також показали зниження викидів НСНО порівняно з чистою UF смолою [99]. Наноглини, такі як NaMMT (Na-монтморилоніт), OMMT (органо-монтморилоніт) і октадециламін (ODA)-модифікований бентоніт (ODA-BNT), як було показано, здатні підсилювати властивості UF полімерів шляхом інтеркаляції або ексфоціації [152].

1.2. Вплив додавання нано-SiO₂ на властивості карбамідоформальдегідної смоли

Серед усіх наночастинок нано-SiO₂ має велику площу поверхні та велику кількість силанольних (Si-OH) груп на поверхні, які можуть утворювати міцний фізичний контакт із матрицею карбамідоформальдегідної смоли, і міцність смоли значно покращується [1,2]. Крім того, ці поверхневі функціональні групи можуть ефективно адсорбувати вільний формальдегід всередині смоли і є широко використовуваним модифікатором для сечовиноформальдегідних смол [41,42]. У той час як E. Roumeli та ін. [43] синтезували та охарактеризували карбамідоформальдегідні смоли з різними додаваннями нано-SiO₂ і показали, що агрегація наночастинок у смолі збільшується зі збільшенням вмісту нано-SiO₂, надмірна агрегація шкодить чисельним властивостям і характеристикам смоли. Тому необхідно регулювати кількість додавання нано-SiO₂ для отримання найкращого ефекту модифікації.

Крім того, оскільки мікроструктура карбамідоформальдегідної смоли і взаємодія між карбамідоформальдегідною смолою і наночастинок є мікроскопічним явищем, важко спостерігати та вивчати його внутрішній механізм у традиційних експериментальних тестах. З розвитком комп'ютерних технологій були оновлені засоби моделювання на основі методів квантової хімії [44] та методів молекулярної механіки [45,46]. Мікромасштабна інформація, отримана шляхом обчислювального прогнозування молекулярних моделей, значно заповнила прогалину традиційних експериментальних даних і поглибила механізми вдосконалення.

В даний час методи комп'ютерного моделювання застосовуються для вирішення проблем у різних областях, таких як біомолекули, розробка ліків, матеріали для зберігання енергії, адсорбенти і полімери. Як один із широко використовуваних методів комп'ютерного моделювання, моделювання

молекулярної динаміки (МД) широко використовувалося для вивчення механічних властивостей матеріалів, і багато дослідників продемонстрували можливість реалізації цього підходу [1].

У дослідженні [1] було експериментально досліджено вплив різних добавок нано-SiO₂ на властивості карбамідоформальдегідної смоли та фанери. Потім молекулярні системи карбамідоформальдегідна смола/нано-SiO₂ також були створені для моделювання молекулярної динаміки [47,48], щоб пояснити механізм взаємодії між нано-SiO₂ і карбамідоформальдегідною смолою на молекулярному рівні. Мета дослідження [1] полягає в тому, щоб поєднати макроскопічні та мікроскопічні масштаби для розробки механізму посилення карбамідоформальдегідної смоли нано-SiO₂ та удосконалити теорію модифікації, щоб створити методику для розробки нової карбамідоформальдегідної смоли з чудовими властивостями.

Усі розрахунки в дослідженні [1] були виконані на основі програмного забезпечення Materials Studio 2016. Спочатку була побудована структура нанокластерів SiO₂ радіусом 6 Å, потім до поверхневих атомів О додано атоми Н, а до атомів Si –ОН для усунення ненасичених зв'язків на поверхні нанокластерів. Всього на поверхні одного кластера нано-SiO₂ існувало 44 гідроксильні групи. Полімерні ланцюги (PHMU), утворені конденсацією мономеру моногідроксиметилсечовини (НМУ), були обрані для імітації карбамідоформальдегідної смоли зі ступенем полімеризації 40. Вплив різних добавок досліджували, змінюючи кількість нанокластерів, вставлених у вікно моделювання. До блоку симуляції чистого PHMU було додано 66 ланцюгів PHMU, як на Рис. 1.3. Далі 1, 2, 3 та 4 додаткові кластери нано-SiO₂ були додані до кожного блоку моделювання для легованої нано-SiO₂ системи, щоб отримати системи з різними масовими співвідношеннями легування SiO₂ (позначені як PHMU-SiO₂-1%, PHMU-SiO₂-2%, PHMU-SiO₂-3% і PHMU-SiO₂-4%). Інформація про склад різних змодельованих систем наведена в Таблиці 1.2.

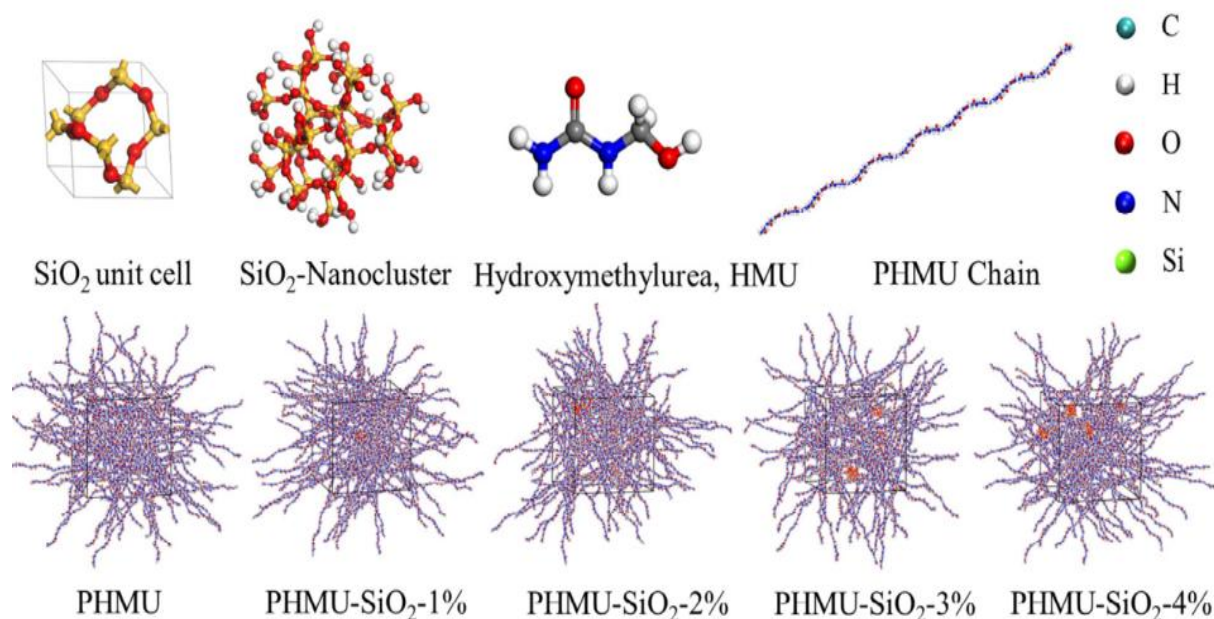


Рис. 1.3. Конфігурації, задіяні в дослідженні [1]

Таблиця 1.2

Склад різних систем моделювання [1]

Система	Кількість полімерних ланцюгів	Кількість кластерів нано-SiO ₂	Загальна кількість атомів у системі
PHMU	66	-	23.958
PHMU-SiO ₂ -1%	66	1	24.102
PHMU-SiO ₂ -2%	66	2	24.246
PHMU-SiO ₂ -3%	66	3	24.390
PHMU-SiO ₂ -4%	66	4	24.534

Метод моделювання. Силове поле COMPASS [49], яке підходить для вивчення структури, механіки та термодинаміки систем конденсованих речовин, було обрано як змодельоване силове поле для статті [1]. Силове поле COMPASS ділить загальну потенціальну енергію на дві категорії: Однією з них є енергія, в якій переважають ковалентні зв'язки короткої дії, яка підрозділяється на енергію розтягування зв'язку, енергію вигину зв'язку, енергію кручення двогранного кута, енергію позаплощинної вібрації та енергію взаємодії між схрещеними членами [50]. Інший тип - це енергія, в

якій домінують нековалентні взаємодії, такі як енергія кулонівської електростатичної взаємодії та енергія взаємодії Ван-дер-Ваальса.

Оптимізацію геометрії та рівновагу молекулярної структури та блоку моделювання було виконано з якістю обчислення «fine», для оптимізації геометрії було обрано алгоритм інтелектуального методу [51], а розрахунок електростатичної та ван-дер-ваальсової взаємодій проводився атомним методом. Згодом моделювання відпалу в діапазоні від 200 до 350 °C було виконано в синтезі NVT для отримання конфігурації з найменшою енергією. Потім було виконано динамічну рівновагу 100 пс при 298 K в системі NVT для зближення енергії та температури структури, де крок за часом був встановлений на 1 фс, а метод контролю температури був методом носа [52]. Після цього енергію та густину системи додатково регулювали шляхом синтезу NPT, а тиск регулювали регулятором Берендсена [53] при 0,1 МПа протягом 200 пс кінетичного моделювання. У процесі динамічної рівноваги силу Ван-дер-Ваальса розраховували атомним методом, а електростатичну силу – методом Евальда [1].

Вплив додавання нано-SiO₂ на властивості карбамідоформальдегідної смоли. Властивості карбамідоформальдегідної смоли, модифікованої нано-SiO₂, демонструватимуть низку змін, тому їх потрібно аналізувати та регулювати для досягнення бажаного ефекту. Перш за все, в'язкість карбамідоформальдегідної смоли була важливим показником застосовності продукту. Якщо в'язкість була надто низькою, це призвело б до того, що шар клею легко проникав би в поверхню склеєної основи, серйозно вплинувши на міцність з'єднання та ефект з'єднання. В'язкість карбамідоформальдегідної смоли без нано-SiO₂ становила 68,7 мПа•с, і в'язкість була покращена після змішування карбамідоформальдегідної смоли з нано-SiO₂. Тим часом в'язкість карбамідоформальдегідної смоли поступово зростала з додаванням нано-SiO₂ у певному діапазоні (Рис. 1.4a). Це може бути пов'язано з наявністю великої кількості ненасичених залишкових

зв'язків на поверхні нано-SiO₂, а також гідроксильних груп у різних зв'язувальних станах, які можуть утворювати різноманітні нековалентні взаємодії, такі як водневі зв'язки та сили Ван-дер-Ваальса, з функціональною групою карбамідоформальдегідної смоли. Крім того, збільшення сили між сегментами молекулярного ланцюга і збільшення опору їх відносному руху відображалось на збільшенні в'язкості карбамідоформальдегідної смоли [1].

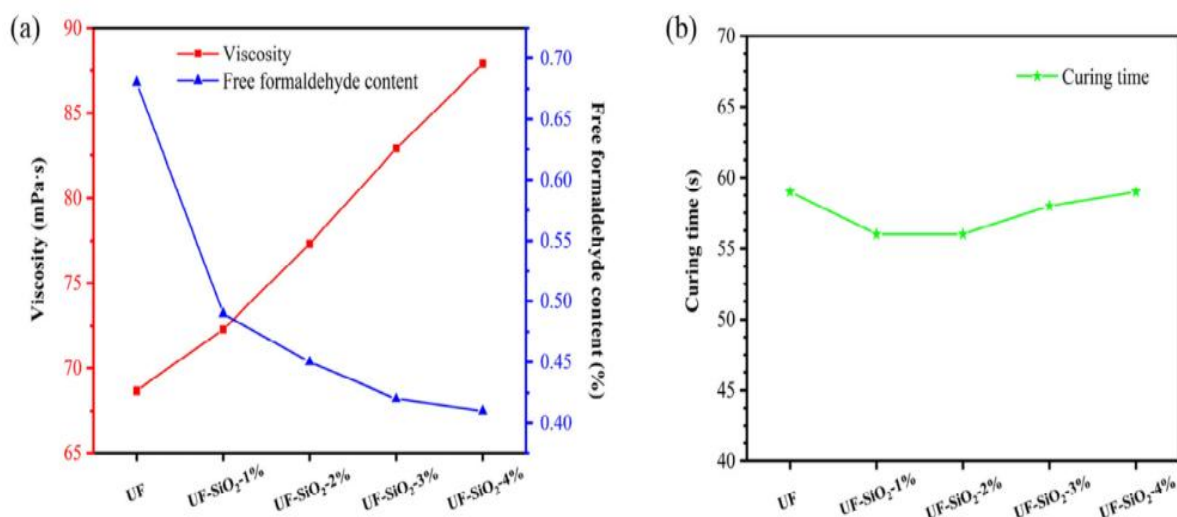


Рис. 1.4. В'язкість і вміст вільного формальдегіду карбамідоформальдегідної смоли (a); час затвердіння карбамідоформальдегідної смоли (b) [1]

Час затвердіння карбамідоформальдегідної смоли впливає на подальший процес підготовки фанери і тому є важливим показником ефективності. Однак, згідно з результатами на Рис. 1.4b, ефект додавання нано-SiO₂ на час затвердіння був мінімальним. Це сталося тому, що додавання невеликої кількості нано-SiO₂ не змінило таких умов, як кислотність і лужність системи, а вплив нано-SiO₂ на реакційні центри форполімеру був майже незначним у мікроскопічному масштабі, тому не було значних змін у часі затвердіння карбамідоформальдегідної смоли [1].

Завдяки великій кількості нестабільних гідроксиметилкових і діетиленових ефірних зв'язків у структурі карбамідоформальдегідної смоли було легко розірвати та вивільнити вільний формальдегід у навколишнє середовище. Висока питома поверхня нано-SiO₂ і наявність великої кількості

гідроксильних груп на поверхні можуть ефективно адсорбувати вільний формальдегід. Як показано на Рис 1.4а, вміст вільного формальдегіду поступово зменшувався зі збільшенням додавання нано-SiO₂, але зниження поступово зменшувалося. Невеликий розмір частинок наночастинок легко агломерувати, що впливало на адсорбцію вільного формальдегіду, і не було великої користі від надмірного збільшення доданої кількості [1].

Вплив додавання нано-SiO₂ на характеристики фанери зі карбамідоформальдегідної смоли. Відповідно до GB/T 17657-2013 «Метод випробування фізичних і хімічних властивостей штучних плит і шпонованих штучних плит», випромінювання формальдегіду плитами, виготовленими з різними карбамідоформальдегідними смолами, вимірювали методом ексикатора. Випромінювання формальдегіду швидко зменшилося з додаванням нано-SiO₂ (Рис. 1.5). Однак із подальшим збільшенням додавання нано-SiO₂ скорочення викидів формальдегіду було недостатньо задовільним, що було подібним до вмісту вільного формальдегіду в карбамідоформальдегідній смолі. Цю перешкоду можна усунути шляхом збільшення однорідності суміші нано-SiO₂ з карбамідоформальдегідною смолою або шляхом зменшення розміру частинок нано-SiO₂ [1].

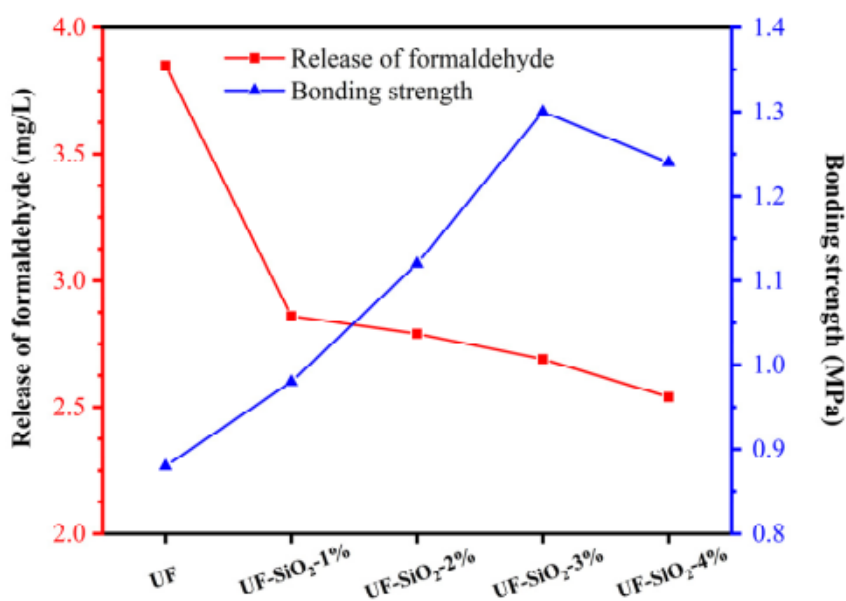


Рис. 1.5. Виділення формальдегіду та міцність зчеплення панелей

Міцність з'єднання панелей на зсув показана на Рис.1.5 і міцність з'єднання панелей, виготовлених з КФС, КФС-SiO₂-1%, КФС-SiO₂-2%, КФС-SiO₂-3% і КФС-SiO₂-4% становили 0,88, 0,98, 1,12, 1,30 і 1,24 МПа відповідно. Додавання нано-SiO₂ могло б ефективно покращити механічні властивості, а також склеювальну здатність карбамідоформальдегідних смол, що призвело б до значного збільшення міцності склеювання листів; це збігалось з результатами інших дослідників [54]. При додаванні 4% за масою міцність зв'язку зменшилася порівняно з додаванням 3% за масою, що також можна пояснити ефектом агрегації наночастинок. Додавання нано-SiO₂ позитивно вплинуло на в'язкість карбамідоформальдегідної смоли, міцність з'єднання та виділення формальдегіду у фанері [1].

Моделювання молекулярної динаміки. Щоб зрозуміти механізм властивостей карбамідоформальдегідної смоли, покращеної нано-SiO₂, з мікроскопічної точки зору, траєкторії були розраховані після досягнення рівноваги кожної системи, щоб дослідити вплив додавання нано-SiO₂ на властивості системи. По-перше, було розраховано зміни густини в п'яти системах протягом процесу рівноваги до стабілізації. Рівноважна густина чистої системи PHMU становила 1,29 г/см³, що було близьким до експериментального значення [55]. Це вказує на те, що силове поле COMPASS все ще було прийнятним для опису системи, а також свідчить про достовірність результатів моделювання. Крім того, додавання нано-SiO₂ заповнило б порожнечі мережі ланцюгів PHMU і збільшило щільність системи (Рис.1.6a). Радіус обертання відображав колапс або розширення полімерних молекул [56]. Розподіл радіуса обертання ланцюгів PHMU у чистій системі PHMU був зосереджений навколо 36,7 Å, як показано на Рис. 1.6b, що вказує на те, що активність подовження його сегментів ланцюга була хорошою. З додаванням нано-SiO₂ радіус розподілу обертання ланцюгів PHMU поступово зменшувався, що вказувало на те, що взаємодія нано-SiO₂ з ланцюгами PHMU постійно згортає їх і ефективно обмежує їх рух.

Макроскопічно щільність і в'язкість карбамідоформальдегідної смоли збільшилися з додаванням нано-SiO₂ [1].

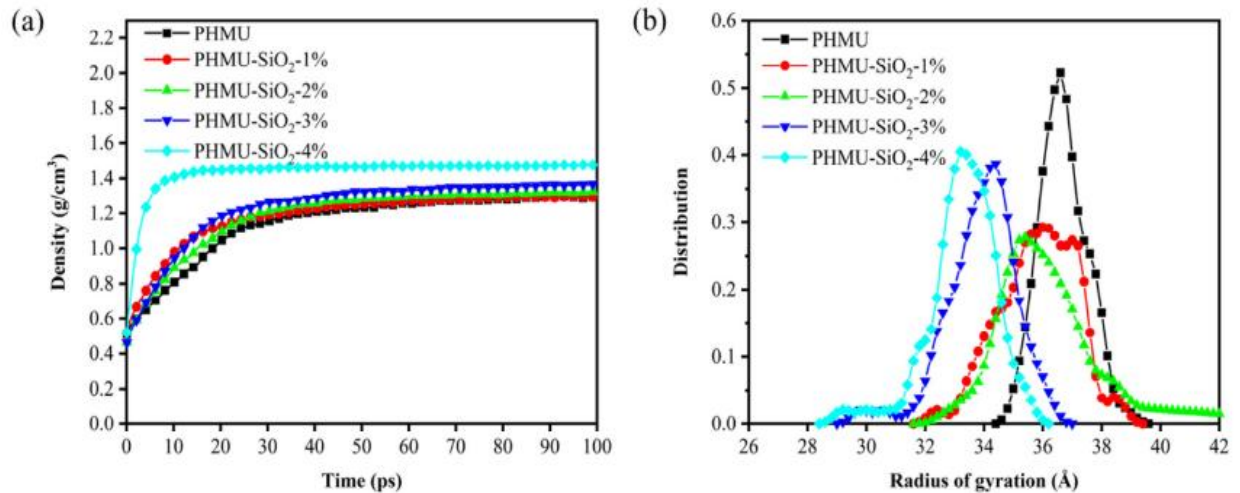


Рис.1.6. Щільність (а) і радіус обертання (б) для різних систем після врівноваження [1]

Зростаюча тенденція щільності та в'язкості також була відображена зміною вільного об'єму для різних систем, як показано на Рис.1.7. Загальний об'єм V_{sp} коробки моделювання можна розділити на зайнятий об'єм V_{vdW} (об'єм, зайнятий молекулярною поверхнею Ван-дер-Ваальса) і вільний об'єм V_f (незайнятий об'єм), а частка вільного об'єму була відношенням вільного об'єму до загального об'єму. З додаванням нано-SiO₂ частка вільного об'єму зменшилася порівняно з чистою системою PHMU; система стала щільнішою, а щільність і в'язкість матеріалу зросла. Тим часом нижча вільна об'ємна частка системи PHMU-SiO₂-3% порівняно з системою PHMU-SiO₂-4% пояснюється кращою дисперсією наночастинок кремнезему в системі [1].

Механічні властивості врівноваженої системи були розраховані за допомогою методу мінімізації енергії постійної деформації, який використовувався для періодичного застосування постійної деформації 0,3 мас.% до коробки моделювання, перегрупування атомів і мінімізації потенціальної енергії системи, і, нарешті, обчислення матриці жорсткості системи C_{ij} . Оскільки дані матриці жорсткості цих систем були симетрично

розподілені вздовж діагоналі, а діагональні компоненти були набагато вищими за недіагональні, їх можна було вважати ізотропним матеріалом, тому модуль пружності зсуву G дорівнював константі Ламе μ . Деякі параметри механічних властивостей матеріалу можна розрахувати за таким рівнянням [1]:

$$\lambda = \frac{1}{3}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) - \frac{2}{3}(C_{44} + C_{55} + C_{66}), \quad (1)$$

$$\mu = \frac{1}{3}(C_{44} + C_{55} + C_{66}), \quad (2)$$

$$G = \mu, \quad (3)$$

$$E = \mu \frac{3\lambda + 2\mu}{\lambda + \mu}, \quad (4)$$

Модуль Юнга матеріалу, позначеного як E , можна отримати з рівняння (4). Модуль Юнга був пропорційний жорсткості матеріалу, і більше E вказує на те, що матеріал був більш стійким до деформації. Дані параметрів механічних властивостей п'яти систем підсумовані в Табл.1.3. Порівняння показує, що додавання нано-SiO₂ значно збільшило пружну модель зсуву та модуль Юнга системи РНМУ, а модуль пружності зсуву системи РНМУ-SiO₂-3% збільшився до 17,4% порівняно з чистою системою РНМУ. Механічні властивості матеріалу почали знижуватися, коли кількість додавання була вищою за 3 мас.%, що узгоджувалося з тенденцією міцності зв'язку, виміряної в експериментальній частині. Це пояснюється тим, що зі збільшенням вмісту наночастинок SiO₂ наночастинки з більшою ймовірністю агломерують і таким чином взаємодіють одна з одною, зменшуючи взаємодію з ланцюгами смоли та спричиняючи зниження локальних механічних властивостей [1].

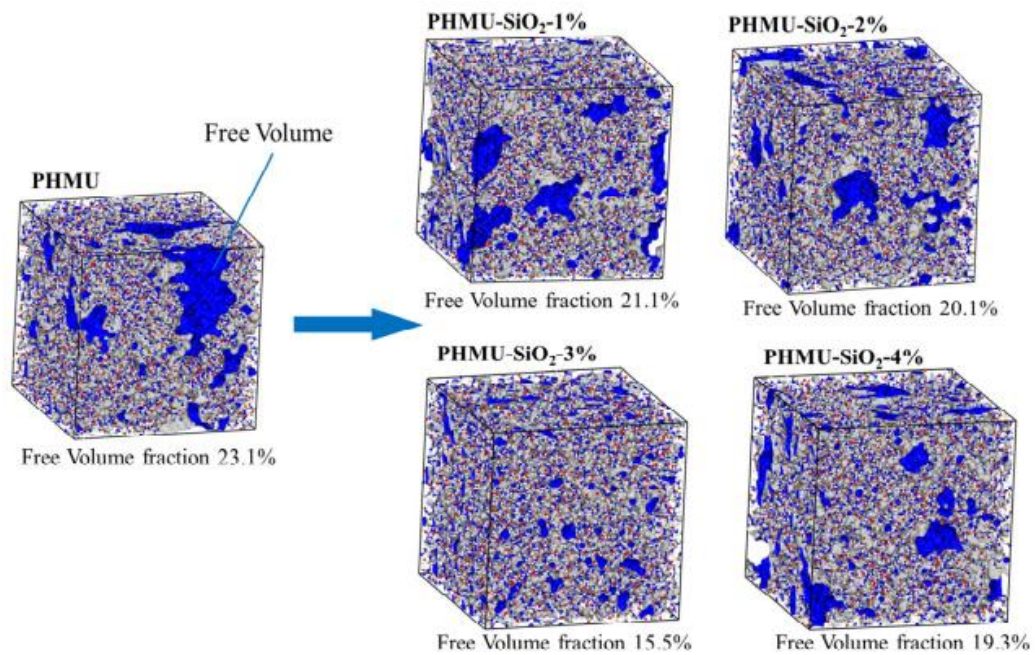


Рис.1.7. Вільний об'єм системи після рівноваги [1]

Таблиця 1.3

Зведення параметрів механічних характеристик кожної системи [1]

System	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	λ / GPa	μ / GPa	E / GPa
PHMU	10.0935	10.2791	8.7662	2.8329	2.6627	2.7714	4.2015	2.7557	7.17
PHMU-SiO ₂ -1%	11.3011	8.9072	9.6571	2.8828	2.9239	2.7462	4.2532	2.8510	7.41
PHMU-SiO ₂ -2%	10.8068	10.1945	11.3171	2.8998	3.1195	2.8315	4.8723	2.9502	7.74
PHMU-SiO ₂ -3%	13.3416	14.2885	14.6164	3.4910	3.0231	3.1938	7.6102	3.2360	8.74
PHMU-SiO ₂ -4%	10.2779	10.0658	10.7602	3.0534	2.9722	3.0301	4.3309	3.0185	7.81

Щоб вивчити форму дії всередині системи, водневі зв'язки всередині системи під час кінетичного процесу підраховували за сценарієм Н-зв'язків, наведеним у Таблиці 1.4. Відстань відсікання між донором Н і акцептором була встановлена на 2,5 Å, а кут відсікання Х–Н . . . Y був більшим за 150°. Середня загальна кількість водневих зв'язків для п'яти систем PHMU, PHMU-SiO₂-1%, PHMU-SiO₂-2%, PHMU-SiO₂-3% і PHMU-SiO₂-4% мала середнє загальне число водневих зв'язків 1888. , 1904, 1933, 1966 і 1953 відповідно. Середні довжини водневих зв'язків у кожній системі істотно не відрізнялися, тоді як кількість водневих зв'язків у системах, легованих SiO₂, була вищою, ніж у чистій системі PHMU. Це було тому, що гідроксильні

групи на поверхні нано-SiO₂ утворювали велику кількість водневих зв'язків із ланцюгами PHMU, що було основною рушійною силою для покращення механічних властивостей карбамідоформальдегідної смоли [1].

Таблиця 1.4.

Статистика водневих зв'язків в різних системах, розрахована за процесом балансу NPT тривалістю 200 пс [1].

Система	Загальна кількість водневих зв'язків	Середня довжина водневих зв'язків	Водневі зв'язки /(SiO ₂ -PHMU)
PHMU	1888	2.088	0
PHMU-SiO ₂ -1%	1904	2.080	26
PHMU-SiO ₂ -2%	1933	2.075	48
PHMU-SiO ₂ -3%	1966	2.054	69
PHMU-SiO ₂ -4%	1953	2.072	72

Також було підраховано кількість водневих зв'язків, утворених між кластерами нано-SiO₂ і ланцюгами PHMU, і один кластер нано-SiO₂ у системі PHMU-SiO₂-1% повинен утворювати близько 26 водневих зв'язків з ланцюгами PHMU. Однак кожен кластер нано-SiO₂ у системі PHMU-SiO₂-4% утворював у середньому лише 18 водневих зв'язків із ланцюгами PHMU. Це сталося тому, що зі збільшенням кількості нано-SiO₂ у системі нано-SiO₂ з більшою ймовірністю агрегував один з одним і зменшував кількість поверхнево-активних центрів. Як припустив Румелі [43], незважаючи на зшивання між нано-SiO₂ і карбамідоформальдегідною смолою, ситуація з агломерацією нано-SiO₂ все ще зростала з більшою кількістю додавання. Це також призвело до зменшення кількості загальних водневих зв'язків та зниження механічних властивостей у системі PHMU-SiO₂-4%. Чотири основні форми водневих зв'язків між кластерами нано-SiO₂ і ланцюгами PHMU були N(PHMU) . . . H-O(SiO₂), = O(PHMU) . . . H-O(SiO₂), N-H(PHMU) . . . O(SiO₂), і C-H(PHMU) . . . O(SiO₂), як показано на Рис.1.8.

Для глибшого розуміння сили взаємодій у системі було розраховано функції радіального розподілу (RDF) між атомами в системі. RDF визначається як ймовірність появи іншого атома на певній відстані від одного атома і часто використовується для аналізу взаємодії між компонентами системи [57]. На Рис.1.9a,b показано функції радіального розподілу між атомами Н, О та Si в ланцюгах нано-SiO₂ та PHMU, з яких видно, що RDF між Н(SiO₂) . . . О = (PHMU) має сильний пік при 1,81Å, який був найсильнішим і найбільш домінуючим водневим зв'язком між нано-SiO₂ і PHMU, а водневий зв'язок між атомами О в нано-SiO₂ і N-H в ланцюгах PHMU був відносно слабкий зі слабким піком при 1,99 Å. За винятком цих двох основних взаємодій утворення водневих зв'язків, решта піків RDF були на більших відстанях і, як правило, належали до відносно слабких Ван-дер-Ваальсових взаємодій. Оскільки атоми нано-SiO₂ і О в карбонілі були схильні до сильних взаємодій, формальдегід, що вивільнявся з руйнування структури карбамідоформальдегідної смоли, легко адсорбувався нано-SiO₂, що пояснює зменшення вмісту вільного формальдегіду після легування нано-SiO₂ [1].

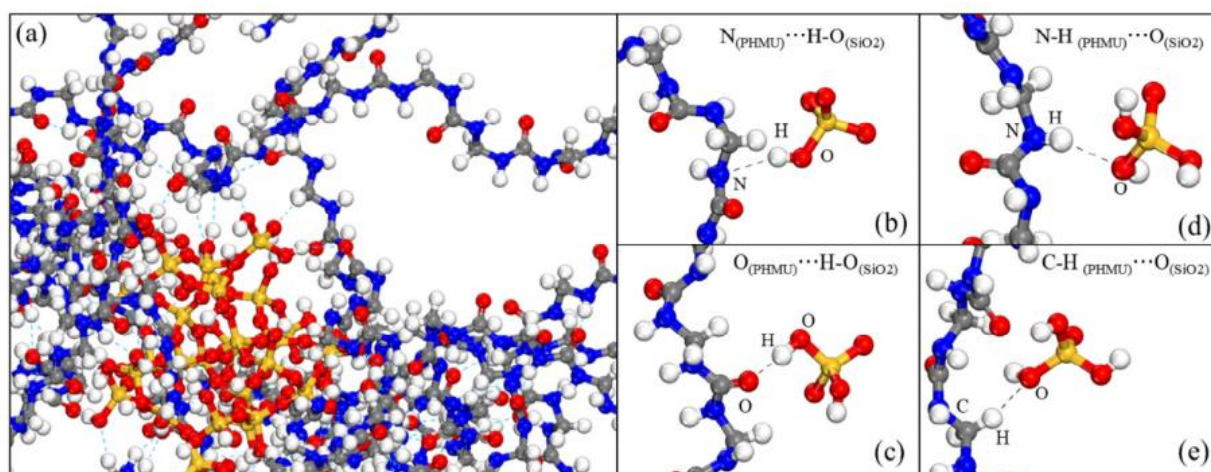


Рис. 1.8. Знімки системи PHMU-SiO₂-3% під час урівноваження NPT за тривалості 200 пс (а), водневі зв'язки, що утворюються між атомами N ланцюгів PHMU та OH на нано-SiO₂ (б), водневі зв'язки, утворені між -C = O ланцюгів PHMU та -OH на нано-SiO₂ (с), водневі зв'язки, утворені між -NH ланцюгів PHMU та атомами О на нано-SiO₂ (d), водневі зв'язки, утворені між

–СН ланцюгів PHMU та атомами О на nano-SiO₂ (е). Умовні позначення: синя, червона, сіра та біла сфери представляють атоми N, О, С та Н відповідно [1].

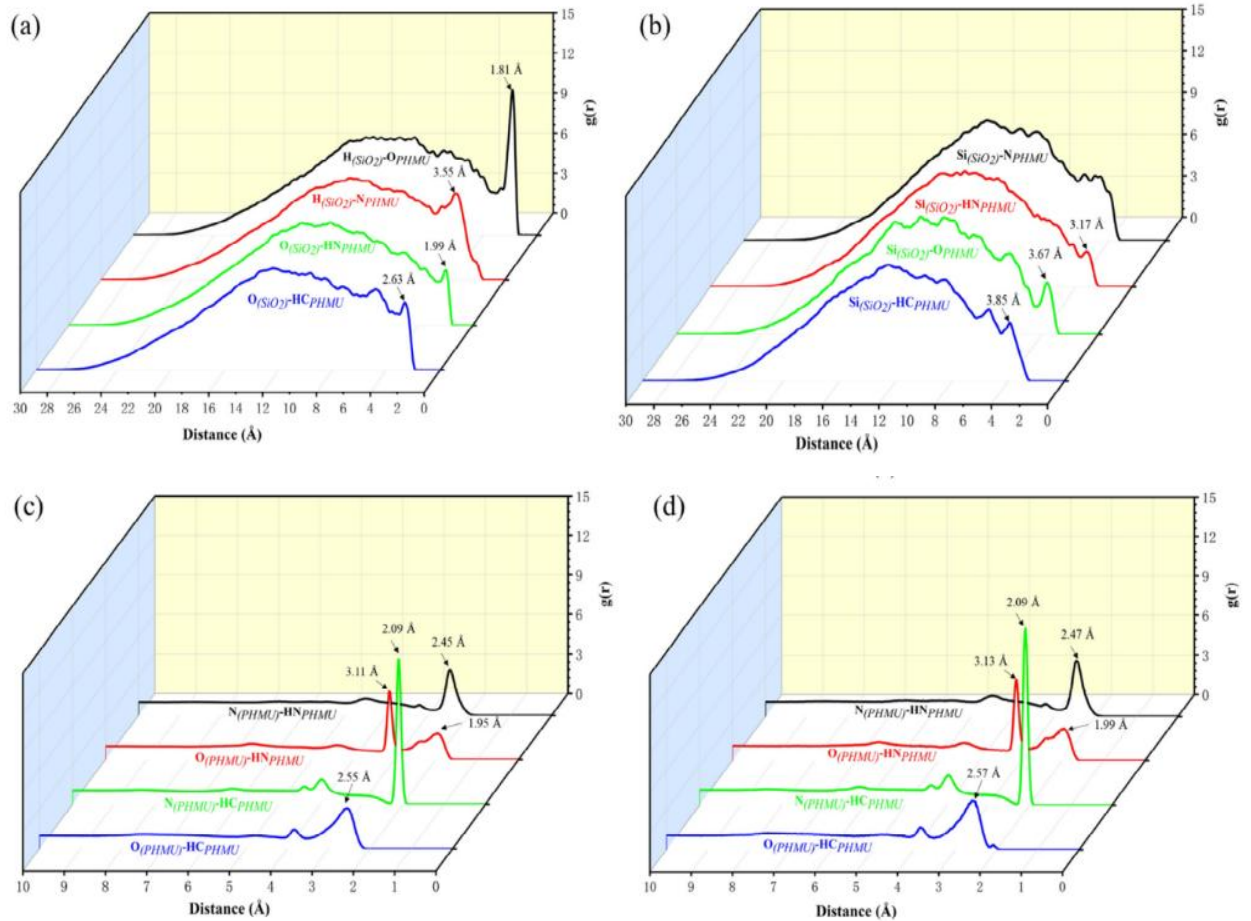


Рис.1.9. Розраховані результати функції радіального розподілу під час урівноваження NPT при тривалості 200 пс (а) атоми Н і О nano-SiO₂, з PHMU в системі PHMU-SiO₂-3%; (б) атоми Si nano-SiO₂ з PHMU в системі PHMU-SiO₂-3%; (в) PHMU та PHMU в системі PHMU-SiO₂-3%; (д) PHMU та PHMU у чистій системі PHMU [1].

На Рис.1.9с,d показано RDF між атомами ланцюгів PHMU у легованій nano-SiO₂ системі та системі чистого PHMU відповідно. Положення та інтенсивність піків RDF у двох системах не сильно змінилися, що вказує на те, що додавання nano-SiO₂ не руйнує початкову взаємодію ланцюгів PHMU. Тоді як основними взаємодіями між ланцюгами PHMU були водневі зв'язки

у формі C–H . . . N та N–H . . . N, взаємодії з домінуванням O-атомів були відносно слабкими [1].

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Методика визначення вмісту вільного формальдегіду.

Визначення вмісту вільного формальдегіду проводили методом зворотнього титрування (сульфитним методом)[58].

Суть методу полягає в реакції вільного формальдегіду в кислому середовищі з натрій сульфитом за наступною схемою:



Надлишок кислоти титрується 0,1 н розчином гідроксиду натрію в присутності індикатора - тимолфталейну.

Під час проведення досліджень використовували візуальний метод визначення вільного формальдегіду. Наважку смоли масою 5,000-5,500 г вміщували в конічну колбу на 200 см³, закривали годинниковим склом або фольгою і зважували на аналітичних вагах з похибкою не більше 0,0002 г.

Далі колбу ставили на магнітну мішалку, і інтенсивно перемішуючи, додавали піпеткою 5 мл розчину перхлорату магнію, потім циліндром додавали в смолу 100 мл дистильованої води і знову перемішували.

Після розчинення наважки (допускається слабке помутніння) до вмісту колби піпеткою доливали 20 см³ кислого розчину натрій сульфиту, перемішували і титрували 0,1 н. розчином натрій гідроксиду в присутності 5 крапель тимолфталейну до появи блідо-блакитного забарвлення.

Паралельно проводили контрольний дослід без смоли з тими ж реактивами у тих ж кількостях. При проведенні паралельних дослідів реактиви до наважки додавали безпосередньо перед кожним титруванням.

Обробка результатів

Масову частку вільного формальдегіду (X) у відсотках вираховують за формулою:

$$X = \frac{(V_K - V) \cdot 0.003 \cdot 100 \cdot K}{m} \quad (2.2)$$

де: V_k – об'єм натрій гідроксиду, використаний на титрування контрольного розчину, см^3 ;

V – об'єм точно 0,1 н розчину натрій гідроксиду, використаний на титрування досліджуваного розчину, см^3 ;

0,003 – маса вільного формальдегіду, яка відповідає 1 мл розчину лугу концентрації 0,1 моль/л, г;

m - маса наважки смоли, г;

K - коефіцієнт поправки.

2.2. Додавання частинок некондиційного SiO_2

Модифікована частинками некондиційного SiO_2 карбамідо-формальдегідна смола (КФС- SiO_2 -1%, КФС- SiO_2 -2%, КФС- SiO_2 -3%, КФС- SiO_2 -4%) була отримана шляхом додавання 1, 2, 3 і 4 мас.% SiO_2 до смоли МТУ відповідно. SiO_2 і карбамідо-формальдегідну смолу перемішували при 600 об/хв протягом 10 хв,.

Таблиця 2.1

Вплив додавання некондиційного SiO_2 на вміст вільного формальдегіду

Об'єкт	pH	№ досліджу	m , г	V , мл	V_k , мл	X
КФС-МТУ	pH = 7,28	1	5,033	15,29	18,61	0,197
		2	5,035	15,36	18,59	0,193
		3	5,047	15,39	18,60	0,191
		Середнє	-	-	18,60	0,194
КФС- SiO_2 -1%	pH = 7,75	1	5,004	14,75	17,9	0,189
		2	5,034	14,64	17,92	0,195
		3	5,038	14,72	17,91	0,190
		Середнє	-	-	17,91	0,191
КФС- SiO_2 -2%	pH = 7,41	1	5,005	15,18	17,9	0,164
		2	5,003	15,16	17,92	0,165
		3	5,011	15,1	17,91	0,168
		Середнє	-	-	17,91	0,166
КФС- SiO_2 -3%	pH = 7,08	1	5,023	14,91	17,9	0,179
		2	5,045	14,9	17,92	0,179
		3	5,022	14,91	17,91	0,179
		Середнє	-	-	17,91	0,179

КФС-SiO ₂ -4%	pH = 6,45	1	5,031	14,9	17,9	0,179
		2	5,022	14,96	17,92	0,176
		3	5,008	14,91	17,91	0,180
		Середнє	-	-	17,91	0,178

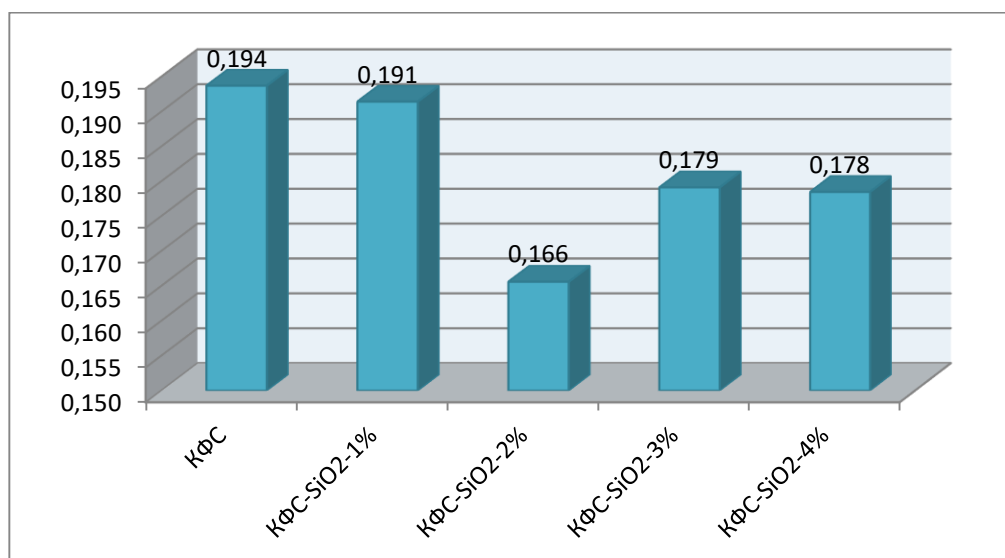


Рис. 2.1. Вплив додавання частинок некондиційного SiO₂ на вміст вільного формальдегіду

При додаванні 1 мас.% некондиційного SiO₂ значення вільного формальдегіду зменшилось на 1,18% у порівнянні з вмістом вільного формальдегіду у чистій карбамідо-формальдегідній смолі; при додаванні 2 мас.% - зменшилось на 14,52%; при додаванні 3 мас.% - зменшилось на 7,53%; при додаванні 4 мас.% - зменшилось на 7,87%. Найкращий результат по зменшенню вмісту вільного формальдегіду показав зразок з 2 мас.% частинок некондиційного SiO₂, при цьому не сильно змінивши значення pH смоли.

2.3. Додавання наночастинок SiO₂ марки А-300

Модифікована наночастинами аеросилу (SiO₂) марки А-300 (розмір частинок – 7-15 нм) карбамідоформальдегідна смола (КФС-А-300-1%, КФС-А-300-2%, КФС-А-300-3%) була отримана шляхом додавання 1, 2 і 3 мас.% аеросилу (SiO₂) марки А-300 до смоли МТУ відповідно. Аеросил і карбамідо-

формальдегідну смолу перемішували при 600 об/хв протягом 10 хв, щоб отримати однорідну суміш.

Таблиця 2.2

Вплив додавання наночастинок аеросилу (SiO_2) марки А-300 на вміст вільного формальдегіду

Об'єкт	№ досліджу	m, г	V, мл	V _к , мл	X
КФС-МТУ	1	5,002	15,50	18,39	0,174
	2	5,001	15,53	18,41	0,172
	3	5,006	15,52	18,40	0,173
	Середнє	-	-	18,40	0,173
КФС-А-300-1%	1	5,004	16,20	18,39	0,132
	2	5,000	16,23	18,41	0,130
	3	5,008	16,21	18,40	0,131
	Середнє	-	-	18,40	0,131
КФС-А-300-2%	1	5,010	17,11	18,39	0,077
	2	5,004	17,12	18,41	0,077
	3	5,005	17,12	18,40	0,077
	Середнє	-	-	18,40	0,077
КФС-А-300-3%	1	5,010	16,60	18,39	0,108
	2	5,009	16,53	18,41	0,112
	3	5,002	16,56	18,40	0,110
	Середнє	-	-	18,40	0,110

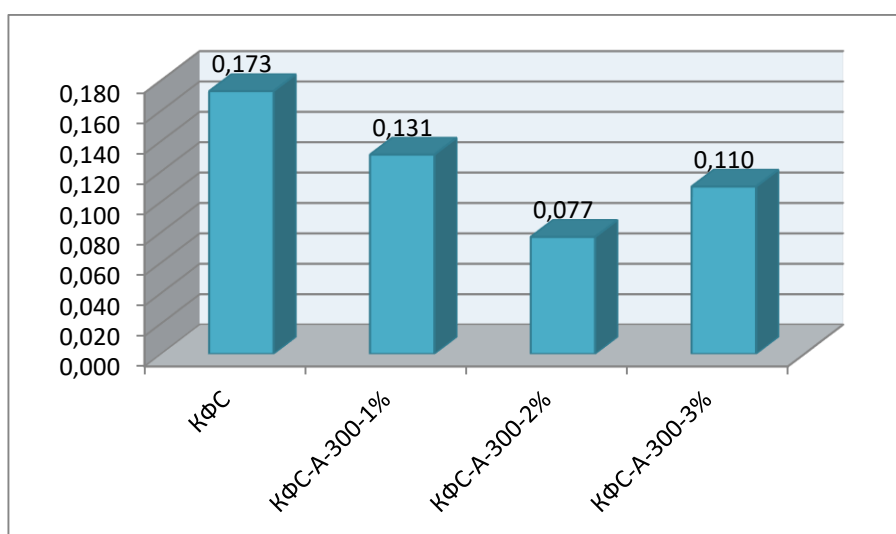


Рис. 2.2. Вплив додавання наночастинок аеросилу (SiO_2) марки А-300 на вміст вільного формальдегіду

При додаванні 1 мас.% наночастинок аеросилу (SiO_2) марки А-300 значення вільного формальдегіду зменшилось на 24,18% у порівнянні з вмістом вільного формальдегіду у чистій карбамідо-формальдегідній смолі; при додаванні 2 мас.% - зменшилось на 55,52%; при додаванні 3 мас.% - зменшилось на 36,35%. Найкращий результат по зменшенню вмісту вільного формальдегіду показав зразок з 2 мас.% наночастинок аеросилу (SiO_2) марки А-300.

2.4. Додавання частинок $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Модифікована частинками $\text{Mg}(\text{OH})_2$ карбамідоформальдегідна смола (КФС- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -1%, КФС- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -4%) була отримана шляхом додавання 1 і 4 мас.% $\text{Mg}(\text{OH})_2$ до смоли відповідно. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ і карбамідоформальдегідну смолу перемішували при 600 об/хв протягом 10 хв, щоб отримати однорідну суміш.

Таблиця 2.3

Вплив додавання частинок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ на вміст вільного формальдегіду

Об'єкт	pH	№ досліджу	m, г	V, мл	V _к , мл	X
КФС-МТУ	pH = 7,28	1	5,033	15,29	18,61	0,197
		2	5,035	15,36	18,59	0,193
		3	5,047	15,39	18,60	0,191
		Середнє	-	-	18,60	0,194
КФС- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -1%	pH = 9,88	1	5,017	7,89	17,9	0,599
		2	5,021	7,91	17,92	0,597
		3	5,008	7,86	17,91	0,602
		Середнє	-	-	17,91	0,600
КФС- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -4%	pH = 10,71	1	5,006	15,18	-	-
		2	5,020	15,16	-	-
		3	5,016	15,1	-	-
		Середнє	-	-	-	-

При додаванні 1 мас.% частинок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ значення вільного формальдегіду зросло на 209,5% у порівнянні з вмістом вільного формальдегіду у чистій карбамідо-формальдегідній смолі, також сильно

збільшилось значення рН смоли. При додаванні 4 мас.% частинок $Mg(OH)_2$ визначити вміст вільного формальдегіду не вдалося, оскільки індикатор змінив колір розчину одразу при його додаванні. Тому частинки $Mg(OH)_2$ не виконують потрібних функцій.

2.5. Додавання наночастинок TiO_2

Модифікована наночастинами TiO_2 карбамідо-формальдегідна смола (КФС- TiO_2 -1%, КФС- TiO_2 -2%, КФС- TiO_2 -3%) була отримана шляхом додавання 1, 2 і 3 мас.% TiO_2 до смоли КФЖ відповідно. Аеросил і карбамідо-формальдегідну смолу перемішували при 600 об/хв протягом 10 хв, щоб отримати однорідну суміш.

Таблиця 2.4

Вплив додавання наночастинок TiO_2 на вміст вільного формальдегіду

Об'єкт	№ дослід	m, г	V, мл	V _к , мл	X
КФС- КФЖ	1	5,004	16,64	19,07	0,145
	2	5,010	16,60	19,00	0,147
	3	5,006	16,63	19,10	0,147
	Середнє	-	-	19,06	0,146
КФС- TiO_2 -1%	1	5,005	17,24	19,07	0,109
	2	5,000	17,31	19,00	0,105
	3	5,008	17,27	19,10	0,108
	Середнє	-	-	19,06	0,107
КФС- TiO_2 -2%	1	5,007	17,11	19,07	0,117
	2	5,009	17,12	19,00	0,116
	3	5,004	17,13	19,10	0,116
	Середнє	-	-	19,06	0,116
КФС- TiO_2 -3%	1	5,005	17,28	19,07	0,106
	2	5,005	17,31	19,00	0,105
	3	5,001	17,36	19,10	0,102
	Середнє	-	-	19,06	0,104

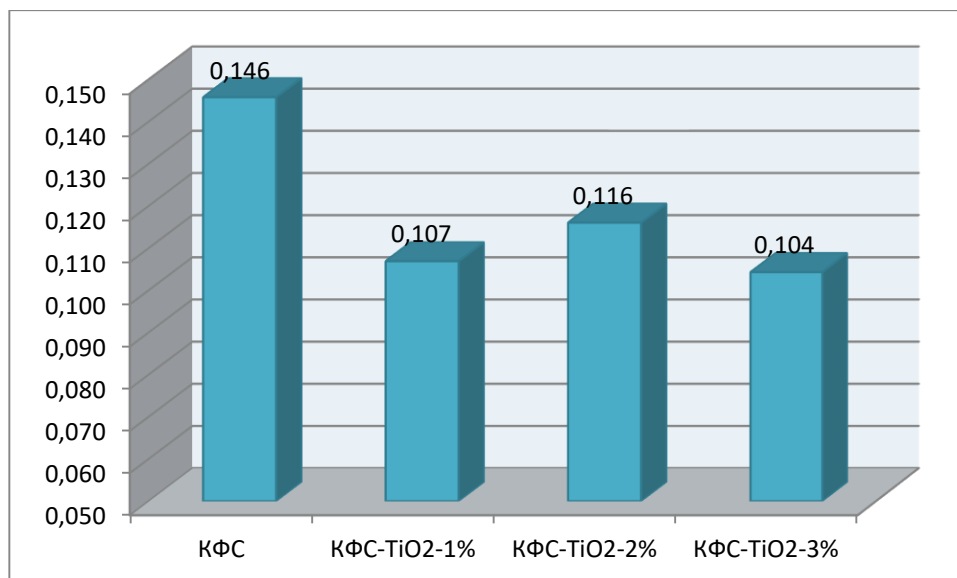


Рис.2.3. Вплив додавання наночастинок TiO_2 на вміст вільного формальдегіду

При додаванні 1 мас.% наночастинок TiO_2 значення вільного формальдегіду зменшилось на 26,68% у порівнянні з вмістом вільного формальдегіду у чистій карбамідо-формальдегідній смолі; при додаванні 2 мас.% - зменшилось на 20,41%; при додаванні 3 мас.% - зменшилось на 28,45%. Найкращий результат по зменшенню вмісту вільного формальдегіду показав зразок з 3 мас.% наночастинок TiO_2 .

ВИСНОВКИ

1. Додавання нано-SiO₂ може значно покращити кілька показників ефективності UF смол. Зі збільшенням додавання нано-SiO₂ в'язкість UF смоли постійно зростала, а вміст вільного формальдегіду та виділення формальдегіду постійно зменшувалися, але величина була зменшена. Міцність зчеплення фанери зростає з додаванням нано-SiO₂, досягаючи максимуму при дозуванні нано-SiO₂ 3 мас.% смоли, а потім почала знижуватися. Час затвердіння смоли не зазнав суттєвого впливу. Моделювання молекулярної динаміки показало, що додавання нано-SiO₂ заповнило порожнечі між сегментами ланцюга, зробивши систему щільнішою та зменшивши частку вільного об'єму. У той же час це зменшувало радіус обертання молекулярних ланцюгів PHMU і обмежувало їх здатність рухатися. Велика кількість силанольних (Si-OH) груп на поверхні нано-SiO₂ утворювала багато різних видів взаємодії водневих зв'язків з ланцюгами PHMU, що було основною причиною покращених механічних властивостей UF смол. Аналіз RDF показав, що нано-SiO₂ найсильніше взаємодіє з карбонільними атомами О в ланцюгах PHMU, і утворений вільний формальдегід легко адсорбується в результаті цієї взаємодії. Надмірне додавання нано-SiO₂ призвело до ефекту агломерації, який не сприяв покращенню характеристик смоли UF, і оптимальна кількість додавання становила 3 мас.% від масової частки смоли. Однак у цьому документі є деякі недоліки, присвячені вивченню механізму UF смоли, покращеної нано-SiO₂. Наприклад, вплив різних модельних сполук на результати можна порівняти, а взаємодію нано-SiO₂ з UF-смолою можна проаналізувати за допомогою квантово-хімічних розрахунків, які можуть бути додатково вдосконалені в наступному дослідженні.

2. При додаванні 1 мас.% наночастинок аеросилу (SiO₂) марки А-300 значення вільного формальдегіду зменшилось на 24,18% у порівнянні з вмістом вільного формальдегіду у чистій карбамідо-формальдегідній смолі;

при додаванні 2 мас.% - зменшилось на 55,52%; при додаванні 3 мас.% - зменшилось на 36,35%. Найкращий результат по зменшенню вмісту вільного формальдегіду показав зразок з 2 мас.% наночастинок аеросилу (SiO_2) марки А-300.

3. При додаванні 1 мас.% частинок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ значення вільного формальдегіду зросло на 209,5% у порівнянні з вмістом вільного формальдегіду у чистій карбамідо-формальдегідній смолі, також сильно збільшилось значення рН смоли. При додаванні 4 мас.% частинок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ визначити вміст вільного формальдегіду не вдалося, оскільки індикатор змінив колір розчину одразу при його додаванні. Тому частинки $\text{Mg}(\text{OH})_2$ не виконують потрібних функцій.

4. При додаванні 1 мас.% наночастинок TiO_2 значення вільного формальдегіду зменшилось на 26,68% у порівнянні з вмістом вільного формальдегіду у чистій карбамідо-формальдегідній смолі; при додаванні 2 мас.% - зменшилось на 20,41%; при додаванні 3 мас.% - зменшилось на 28,45%. Найкращий результат по зменшенню вмісту вільного формальдегіду показав зразок з 3 мас.% наночастинок TiO_2 .