

Пути практического применения аминотформальдегидных смол

М.Н. АМИРАСЛАНОВА

Институт Нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г.Мамедалиева Национальной Академии Наук Азербайджана
amenzer@mail.ru

В статье приведён информационный обзор исследований последних лет в области изыскания путей практического применения аминотформальдегидных смол. Обоснована перспективность проведения научных работ в данном направлении связанная с их практическим применением. Описаны работы по применению аминотформальдегидных смол различного состава.

Ключевые слова: аминотформальдегидные смолы, меламиноформальдегидные смолы, карбамидотформальдегидные смолы, покрытия, клеи, древесные материалы, пенопласты

The article gives an informative overview of studies in finding ways of practical application of amino-resins in recent years. The prospects for scientific work in this area related to their practical application have been substantiated. The investigations on the use of amino-resins as various compositions have been described.

Keywords: amino-resins, coatings, adhesives, wood materials, foams

К аминотпластам относятся продукты поликонденсации аминов или амидов с альдегидами. Среди них наибольший интерес представляют мочевиноформальдегидные, меламиноформальдегидные, анилиноформальдегидные, гуаниноформальдегидные смолы. Некоторое практическое значение имеют также дициандиамидоформальдегидные смолы. Как известно, аминотпласты широко применяются в различных областях производства. Так как, получаемые на основе мочевиноформальдегидных смол пресс-порошки применяются главным образом для приготовления изделий широкого потребления и технических деталей, к которым не предъявляют требований высокой водостойкости и хороших диэлектрических свойств. Слоистые аминотпласты применяют в качестве строительного-облицовочного материала; из них изготавливается мебель и осветительная аппаратура, изоляция. Пористые аминотпласты используют в качестве теплоизоляционного промежуточного слоя в различных конструкциях. Меламиновые смолы часто используются для получения водостойких бумаг и для повышения их прочности во влажном состоянии. Аминотпласты на основе меламиноформальдегидных смол применяются для изготовления посуды, стойкой к действию горячих жидкостей. В последние годы проведено много исследований в области изыскания путей практического применения аминотформальдегидных олигомеров, которые являются одними из синтетических поликонденсационных смол, имеющих важное прикладное значение. В настоящей статье описаны материалы, опубликованные в данном направлении в последние годы.

Аминотформальдегидные олигомеры успешно применяют в качестве лаков и покрытий [1–8]. Приведена [1] информация о разработке термоотверждаемых водных окрасочных систем на основе смеси меламиноформальдегидной и эпокси-акриловой смол. Для покрытия трёхмерных структур (напр., мебельных изделий из дерева с резкочерченными поверхностями) предложено [2] использовать самоклеящуюся плёнку или фотоплёнку на основе композиции, содержащей 5–80% меламиноформальдегидного конденсата, 5–80% эфира меламиноформальдегидного конденсата при соотношении формальдегида к аминогруппам 1:1–1,8:1 и степенью алкилирования 40–80%, 5–80% полимерной дисперсии с тем, чтобы количество компонентов составляло 100%. Предложенный для наклейки или пропитки материал намного дешевле обычно используемого для этих целей термопласта. Лаки на основе меламиноформальдегидных смол [3] содер-

жат 3–50% неорганического наполнителя с размером частиц 0,5–200 нм (оксиды, сульфаты, фосфаты, карбонаты, силикаты, цирконаты, титанаты, сульфиды Al, Zn, Si, Ti, Zr, Sn, In, Fe, Cu, Ta, V, Mo, W). Получены [4] фотоотверждаемые покрытия на основе фотоотверждённых метакрилированных меламиноформальдегидных олигомеров, изучены их термо- и огнестойкость, что показало выделение меламина при ~300° с последующей его конденсацией с выделением при этом аммиака.

С целью снижения хрупкости покрытий на основе мочевиноформальдегидных смол [5] в состав композиций вводились латексы различных каучуков, проверена их совместимость со смолой, подобраны отверждающие добавки. Разработанные покрытия на стальных пластинках (Ст-3) испытаны в различных агрессивных средах, в результате чего обнаружены наилучшие адгезионные свойства композиционного покрытия на основе мочевиноформальдегидных смол и латекса ДВХБШ. Верхний предел температуры эксплуатации по ДТА-120°С. Порошковая окрасочная система, предложенная американскими исследователями [6] содержит сшивающий агент, полученный взаимодействием канифоли, таллового масла и аминотформальдегидного компонента – производных бензогуанимина. Изучены [7] температурные зависимости комплексного модуля упругости и фактора механических потерь ($\tan \delta$) для толстых плёнок из анилинотформальдегидного сополимера и полиметилметакрилата, полученных путём диспергирования в последнем порошка сополимера, играющего роль наполнителя.

Аминотформальдегидные смолы нашли широкое применение в качестве клеевых композиционных составов, в основном для деревообрабатывающей промышленности.

Следует отметить, что для улучшения конкретного свойства или же комплекса свойств клеев аминотформальдегидные смолы модифицируют различными соединениями. Например, для снижения токсичности плитных древесных материалов с карбамидотформальдегидными связующими использованы [9] белковые модифицирующие добавки, для повышения прочности ДСП предложена [10] модификация подобных смол алюминийсодержащим тонкодисперсным наполнителем, для повышения стойкости дерева к влажности рассмотрено [11] влияние введения метилметакрилата и урацилопропилтриэтоксисилана, для получения морозостойкого клея для деревянных конструкций использована [12] поливиниловая дисперсия.

Исследовано [13] влияние модификации мочевиноформальдегидной смолы полиуретановыми дисперсиями Jawarug различных марок на содержание CH_2O и свойства древесно-стружечных плит. Наиболее эффективным модификатором является дисперсия марки Jawarug 150.20.

Для снижения выделения формальдегида до требуемого уровня (<9 мг на 100 г) использована [14] смесь клеев типа мочевиноформальдегидная смола – 4,4'-дифенилметандиизоцианат в производстве ДСП. Высокие физико-механические показатели ДСП, полученных на основе карбамидоформальдегидного концентрата приведены в работе [15]. Оптимизированы [16] условия получения высококачественных концентратов подобного состава как для деревообработки, так и для производства теплоизоляционных скорлуп и др. целей. Известны работы [17, 18], где для изготовления панелей из древесины широко применяются мочевиноформальдегидные клеи, содержащие катализатор NH_4Cl . Приведены [17] составы клеев (порошкообразных UF 2003, UF P1001C и водоземлюсионного UF 600) и отмечена зависимость их свойств от условий синтеза.

Китайскими учёными получены [19] композиты на основе мочевиноформальдегидных смол, содержащие 5–70% порошка из бамбука, листы прессованы при 135°C , максимальная прочность изделий выявлена при введении 40% порошка с разм. частиц 0,2–0,5 мм. Рассмотрено [20] применение смолы на основе оксиметилмочевины и 70,27 % (или 24,8) фенолформальдегида для производства фанеры типа E_1 . Российские учёные предложили [21] совмещенную меламиноформальдегидную смолу для склеивания деревянных конструкций на основе карбамидомеламиноформальдегидной смолы марки ММС шведского производства и карбамидоформальдегидной смолы марки КФ-Ж в соотношении 4:1. Аналогичное применение нашли клеи, предложенные в работе [22], где приведены также их технические характеристики.

Применение [23] промышленного отхода кремнегеля в качестве модификатора карбамидоформальдегидной смолы для производства фанеры, тем самым его утилизация даёт значительный экономический эффект. Представляют интерес также сравнительные результаты определения реологических свойств модифицированных клеевых композиций на основе карбамидоформальдегидного связующего [24], а также обзор исследований [25] по изысканию новых методов модификации и изучению их свойств при переработке древесины.

В литературных источниках часто подчёркиваются параметры, влияющие на адгезионную прочность склейки, чем в работе [26] являются pH, температура отверждения и присутствие катализатора – NH_4Cl . Зависимости изучены на образцах буксовых пластинок, склеенных композицией мочевиноформальдегидной смолы с 30% полимером 4,4'-дифенилметандиизоцианата.

Получены композиты с использованием связующего на основе меламиноформальдегидной смолы [27], введение порошкообразного полиэтилена в состав которых повышает влагостойкость, однако физико-механические свойства при этом ухудшаются вследствие плохого межфазного взаимодействия между отдельными компонентами материала.

Добавление поливинилацетата (ПВА) снижает [28] температуру отверждения меламиноформальдегидной смолы, являющейся термореактивным клеем. Термические свойства этой композиции исследованы методами ТГА, ДСК и ДТА, выявлено увеличение термической стабильности клея с повышением содержания ПВА, что является важной характеристикой при применении для подогреваемых полов.

Известны работы [29, 30], в которых для склеивания дерева используют смешанные меламиномочевиноформальдегидные смолы. Рассмотрено [29] влияние 1,1, 2,2-тетраметоксизтана с высокой температурой кипения, приготовленного из глиоксала, на размер коллоидных частиц и прочность склейки. Увеличение прочности ДСП, индуцируемое ацетальными (метилаль и этилаль) описано в работе [30]. При изготовлении аналогичных ДСП с использованием мочевиноформальдегидных смол их эффективность меньше.

В Российском патенте [31] сообщается о клеевой композиции, включающей карбамидомеламиноформальдегидную смолу с отвердителем 2542, в качестве модификатора карбамидоформальдегидную смолу, а в качестве отвердителя – 10%-ный раствор щавелевой кислоты. Технический результат при этом заключается в повышении водостойкости клевого шва. Возможна модификация меламиномочевиноформальдегидных клеевых связующих 10% натуральными алкилрезорцинами [32], что повышает гидролитическую стойкость склеек при склеивании фанеры, к тому же эффект зависит от мольного соотношения CH_2O к меламину и мочеvine, которое в данном исследовании составило 4,6:0,8:1 соответственно. Добавление солей меламинацетата [33] к аналогичным смешанным клеям на $>30\%$ повышает прочность внутренних связей, что вероятно связано с увеличением солиобилизации меламина растворителями (ацетали) в присутствии меламиновых солей.

Известно использование γ -излучений для получения [34] термоотверждаемых или термопластичных клеевых композитов, применяемых в строительстве, на основе гипса и сополимеров акриловой кислоты с мочевиноформальдегидными аддуктами.

Аминоформальдегидные смолы не только являются составными компонентами клеевых композиций, но и могут быть использованы с целью обработки для получения других клеевых составов. Например, при очистке отделённых от сахаров щёлочного лигнина 35% мочевиноформальдегидной смолы получены [35] клеевые материалы с достаточно хорошими свойствами, что перспективно с экологической точки зрения для защиты окружающей среды.

Из литературных источников известно, что для успешного применения аминоформальдегидных смол важное значение имеет процесс их отверждения, чему посвящено множество исследований [36–44]. На процесс отверждения, следовательно на свойства композитов могут влиять различные параметры, например, катализаторы [36–39], введение модифицирующих добавок [40], концентрация наполнителя [41], мольное соотношение исходных компонентов [42], температура [43] и т.д.. Методом динамического механического анализа (125–160 $^\circ\text{C}$) изучено [36] влияние состава мочевиноформальдегидной смолы, катализатора, температуры и времени отверждения на механические свойства образцов. Для пластификации полимера и устранения хрупкости изделий разработаны [37] новые каталитические системы на основе ониевиных соединений фосфорной кислоты для отверждения мочевиноформальдегидных смол. Возможно использование для этой цели [38] 1–30% кислот и солей в различных аминопластах. Известно исследование реакции отверждения мочевиноформальдегидных смол методами КР и ^{13}C -ЯМР-спектроскопии [39, 42, 43], на основании полученных данных предложена кинетическая модель процесса [39], проанализированы динамические вязко-упругие свойства [42, 43]. Российскими учёными использованы [40] клеевые латексные композиции на основе бутадиенстирольных сополимеров в мочевиноформальдегидных связующих в целях улучшения

клеящих свойств, рассмотрен механизм влияния модифицирующих добавок на адгезию и когезию. Процесс отверждения мочевиноформальдегидной смолы также зависит от концентрации наполнителя (например, древесины) [41], что изучено с помощью ДСК, определены его термодинамические параметры. При применении мочевиноформальдегидных связующих имеет место процесс эмиссии формальдегида, который нежелателен и зависит от химической структуры, а на структуру влияет мольное соотношение формальдегид : мочевина. Последнее изучено [42] в интервале Ф:М 1–1,6, в результате чего выявлено, что эмиссия формальдегида из ДСП возрастает с ростом мольного соотношения Ф:М вследствие образования легко разлагаемых метилольных групп и метиленгликоля. Процессы отверждения происходят не только при применении, но и при хранении аминоформальдегидных смол, что ограничивает возможности их практического использования. В статье [44] освещено современное состояние исследований меламинаформальдегидных смол, стабильность при хранении которых можно достичь только при определённых условиях. Их нестабильность вызвана процессом физического гелирования за счёт водородных связей, образование агрегатов МЛФС.

Как видно, аминоформальдегидные смолы нашли широкое применение в качестве плёнообразующих и клеевых составов, кроме этого они могут быть использованы как модифицирующие добавки для различных смол, управляя процессами отверждения последних [45–47]. Получены [45] литьевые формы, где в качестве связующего для песка использованы фенолальдегидные смолы с введением МФС, меламина и МЛФС, оксианиона (алюминаты, бораты и их смеси) с отверждением CO_2 и термическим доотверждением. Скорость отверждения водных дисперсий анионной полиуретанмочевины частично метилированными МЛФС зависит от содержания последней [46]. Оптимальными условиями отверждения являются: 30 ч. метилированной МЛФС на 100 ч. полиуретанмочевины, 120°C , при которых механические свойства плёнок высокие.

Показана [47] возможность управления процессом отверждения путём ввода модифицирующей добавки – МФС и формирования прочных тампонажных материалов с высокими гидроизолирующими свойствами.

Одной из основных областей применения аминоформальдегидных смол является получение пеноматериалов на их основе [48–56]. Как известно, разработка технологии получения формовых пен связана со значительными трудностями, обусловленными одновременным смешением нескольких компонентов, высокой скоростью отверждения, малой жизнеспособностью пены и следовательно малым временем на заполнение соответствующих форм. В связи с этим актуальной задачей разработки технологии получения формовых вспенённых материалов является разработка новых каталитических систем для карбамидоформальдегидных пенопластов, которая проведена в работе [48], тем самым расширен временной интервал отверждения композиции и увеличены прочностные свойства пенопластов. Теми же авторами – Т.Э.Рымаром и Ю.П.Кудюковым – с целью повышения прочностных свойств пенопластов на основе МФС в качестве катализатора использованы [49] ониевые соединения ортофосфорной кислоты, в результате чего получены пеноматериалы с однородной мелкопористой структурой, низкой плотностью и высокими прочностными показателями. Вспенивающими агентами в исследованиях этих авторов [50] выбраны неорганические газообразователи: нитрит натрия и карбонат кальция, притом с увеличением их количества умень-

шается плотность пеноматериалов и их прочность, а также увеличивается степень неоднородности структуры.

В Российских патентах [51, 52] приведён состав композиций на основе МФС для получения пенопластов. Кроме основного компонента они также содержат воду, ПАВ, однозамещённую фосфорнокислую соль 6-аминокапроновой кислоты [51], 50%-ный раствор 1-оксизэтилен дифосфоновой кислоты и карбонатсодержащий компонент [52]. Другая композиция для пенопласта [53] – на основе анилинофенолформальдегидной смолы резольного типа марки СФ-342А (72–82%) содержит вспениватель – порофор (1%), смазывающую добавку – стеарат кальция (2%) и наполнитель (25–15%), чем являются измельченные оболочки гречневой крупы.

Меламинаформальдегидные пенопласты [54, 55] применяются в различных областях производства. Например, пенопласт на основе МЛФС с выделением $\text{CH}_2\text{O} < 0,1$ ppm для тепло- и звукоизоляции для автомобиле- и машиностроения, строительства и изоляции труб получают [54] из форконденсата с мольным соотношением меламина: $\text{CH}_2\text{O} > 0,5$, который после выдержки при $< 200^\circ\text{C}$ прессуют при 160–240° и давл. 5–100 кг/см² 15–120 с. Изделия выдерживают >30 мин при $>180^\circ$. Другой теплоизоляционный материал [55] для ёмкостей или трубопроводов из стали, алюминия или армированных пластиков для хранения и транспортировки криогенных жидкостей (сжиженные газы) состоит из открытопористого пенопласта на основе меламинаформальдегидного конденсата с мол. соотношением меламина: $\text{CH}_2\text{O} = 1:1,5$ и толщиной 5–500 мм.

Как видно из вышеизложенного обзора, деревообрабатывающая промышленность является самым крупным потребителем карбамидных и меламинаформальдегидных смол. На изготовление древесных материалов расходуется примерно 85% всех производимых КФС. Композиционные древесные материалы применяются в строительстве и мебельной промышленности. Основным потребителем аминоформальдегидных смол являются также лакокрасочная промышленность и производство пенопластов. Исследования последних лет выявили множество областей применения аминосмол, которые являются новыми и перспективными направлениями, имея практическую ценность. Например, прозрачные МЛФС предложены [56–58] в качестве полимерной основы для изготовления пластмассовых сцинтилляторов. Для этой цели исследованы [56] отверждённая МЛФС и МЛФС, модифицированная пропанолом, бутанолом, глицерином или пентаэритритом и радиационные свойства [56, 57] материалов на их основе. Определены коэффициент пропускания в области длины волн от 220 до 770 нм, прочность при изгибе, радиационная потеря массы, изменение интенсивности люминесценции, ударная вязкость образцов полимеров. Максимальное падение после облучения отмечено в интенсивности люминесценции – до 50% от начального уровня, коэффициент пропускания для всех композиций снижался до 35%, прочностные свойства на 20–30%, а радиационная потеря массы составила $< 1\%$ для всех композитов. Известны работы [59, 60] по получению ионитов на основе аминосмол. Описан [59] процесс получения гранулированных катионитов на основе сополимеров МЛФС и аспаркамовой кислоты, изучены их основные физико-химические свойства и показана возможность использования для сорбции красителей типа Maxilon Blue RBL и Remacyl Orange PRL, связывание которых протекает по кинетическому механизму для реакций с псевдопервым порядком. В работе [61] сообщается о проблеме, связанной с загрязнением промышленных сточных вод, которая решается применением МФС и МЛФС. Так

как, гваякол, катехин, м-крезол, присутствующие в сточных водах и продукты их полимеризации в присутствии лакказы легко удаляются мочевиноформальдегидными и меламина-формальдегидными мембранами без их засорения, причём эффективность удаления зависит от молекулярного веса продуктов полимеризации фенолов.

Известны работы по получению микрокапсул из мочевиноформальдегидных [62, 63] и меламинаформальдегидных смол [64] способом *in-situ* осаждения, например, для электронных чернил [62]. Исследованы структура, физические и термические свойства микрокапсул. Огнезащитные системы для получения формованных изделий прессованием с природными волокнами (конопля) состоят [65] из закапсулированных антипиренами частично этерифицированных аминосмол (меламино-, меламинамочевина- и мочевино-формальдегидные смолы).

Представляют интерес литературные источники [66–70], где для той или иной цели использованы неорганические наполнители, которыми в одних [66–68] является Zn, а в других [69, 70] соединения алюминия. Показана [66] эффективность цинксодержащего карбамидоформальдегидного композита не только в качестве активатора, но и промотора адгезии эластомерных композиций на основе диеновых каучуков к латунированному металлокорду, высказаны предположения о механизме формирования адгезионной связи на границе "резина-латунь" в присутствии композита. Рассмотрено [67] получение композиционных материалов прессованием смеси цинкового порошка, МФС и целлюлозного порошка. Твёрдость композиции практически не зависит от концентрации наполнителя, но электропроводность при содержании цинка выше 18,9% увеличивается на 8 порядков, что указывает на переход из диэлектрического в проводящий режим. В другой работе [68] исследовано влияние структуры цинксодержащего КФО на свойства модельных ненаполненных эластомерных композиций из изопренового каучука СКИ-3 и их вулканизаторов. Показана их эффективность в качестве активаторов серной вулканизации Zn КФО с высоким содержанием неорганической части (60–70%).

Модифицированные КФО применяются в технологии бумаги и картона, где в качестве добавок взяты соединения алюминия [69], к тому же наночастицы оксида алюминия эффективны с целью снижения уровня остаточного формальдегида в составе подобных олигомеров [70].

Из вышеизложенного информационного обзора литературных источников, опубликованных в последние годы, видно, что исследования в области изыскания путей практического применения аминаформальдегидных олигомеров имеют большое прикладное значение. Аминаформальдегидные смолы, нашли широкое применение в самых различных областях, которыми являются лакокрасочная, деревообрабатывающая промышленности, строительство, производство пенопластов, электротехника и т.д. При этом наиболее распространёнными и имеющими важное техническое значение являются КФС, МЛФС и продукты их модификации различными соединениями. Всё это подтверждает важность и перспективность проведения исследований как в области синтеза, так и поиска путей практического применения аминаформальдегидных смол.

Литература

1. Zafar Sarvat, Riaz Uffana, Ahmad Sharif. J. Appl. Polym. Sci., 107, 215 (2008)
2. Заявка 102004034528 Германия.
3. Заявка 1584666 ЕПВ.
4. Liang Hongbo, Asif Anila, Shi Wenfang. Polym Degrad and Stab., 87, 495 (2005)
5. А.В. Юрина, А.Р. Юсупова, О.Н. Кузнецова (Тез.Докл. 11 Международной конф. студентов и аспирантов. Казань, 2005. С. 76
6. Пат. 6878791 США (2005)
7. Shaktawat Vinodini, Jain Neeraj, N.S.Saxena, Sharma Kananbala, T.P. Shar ma. Высокомолекул. соед., 49, 1864 (2007)
8. Заявка 10245030 Германия (2004).
9. В.М. Маркелов, Е.А. Макеев. Изв. вузов. Лес. ж., №2, 91 (2006)
10. Е.Н. Жукова, А.С. Бутузов, А.А. Леонович. Современные проблемы и перспективы рационального лесопользования (Сборник тезисов Ежегодной научно-практической конференции молодых учёных). Санкт-Петербург, 2005. С.70
11. Kim Jae-Woo, Carlborn Karana, Matuana Laurent M., Heiden Patricia A. J. Appl. Polym. Sci. 101, 4222 (2006).
12. А.А. Винокуров. Сборник научных трудов Якут. Гос. Унив-та. СО РАН, Якутск, 2003
13. Dziurka Dorota, Lecka Janina, Morze Zbigniew. Ann. Warsaw Agr. Univ. - Forest and Wood Technol. №53, 80 (2003)
14. Weihong Wang, Renshu Lu. Sci. silv. vin., 41, 123 (2005)
15. Т.А. Бибакова, Ю.Г. Новокшенова. Деревообрабатывающая промышленность, №3, С. 15 (2004)
16. С.В. Афанасьев, В.П. Махлай, А.С. Виноградов. Древесные плиты: теория и практика (IV Научно-практический семинар). Санкт-Петербург, 2001. С. 16.
17. Miljkovic Jovan, Gavrilovic-Grmusca Ivana, Diporovic-Momcilovic Milanka, Popovic Mladan. Глас. Шум. фак. Унив. Београду, №94, 223 (2006)
18. K. Sumer, Kaljuvee, P.Christjanson, I. Lasn. J. Therm. Anal. and Calorim., 84, 71 (2006)
19. Zhang Lu-ling, Jiang Tian-di, Zheng Jian-Hong, Li Xiao-zhen. Acta agr. univ. Jiangxiensis. 27, 611(2005)
20. Jin Li-wei, Wang chun-peng, Zhou Dao -bing, Chu Fi-xiang, Zhao Lin-wu. Chem. And Ind. forest Prod. 26, 6(2006)
21. А.А. Мещерякова, Е.М. Разиньков. Технологии и оборудование деревообработки в XXI веке: Межвузовский сборник научных трудов. Вып. 3, Воронеж. гос. лесотехн. акад. 204, 100 (2005)
22. Д.М. Ковальчук, Р.В. Никулихина. Все матер. энциклопед. справ., №4, 25 (2005)
23. А.В. Свиридов, В.В. Костров, О.П. Акаев, Ю.В.Зверева. Изв. Вузов. Химия и хим. технол., 51, 90, 130 (2008)
24. С.А. Угрюмов, В.Е.Цветков. Клеи. Герметики. Технол., №8, 32 (2008)
25. Jin Li-wei, Chen Ri-qinq, Wang Chun-peng, Liu Yi, Zhao Lin-wu Chem and Ind. forest Prod. 26, 122 (2006)
26. C. Simon, B.George, A.Pizzi. J.Appl. Polym.Sci., 86, 3681 (2002)
27. Lane Giri Zine Carmen, Redighieri Karla Izabel, Marinho de Carvalho Marcus Milson, Gattipereira Marlucio, Dos Santos Barbosa, De Gil Torres Leonardo, De Oliveira Brito Edva, Alves Costa Dilma. Rev. Univ. rural., 21, 69 (2002)
28. Kim Sumin, Kim Hyun-Joong. Thermochim. Acta., 444, 134 (2006).
29. M.Zanetti, A.Pizzi, P.Faucher. J.Appl.Polym. Sci., 92, 672 (2004)
30. A.Pizzi, M. Beaujean, C. Zhao, M. Properzi, Z. Huang J. Appl. Polym. Sci., 84, 2561 (2002)
31. Пат. 2277566 Россия (2006)
32. Jozwiak Mariusz, Proszky Stanislaw, Jablonski Witold. Drewno, 46, 18 (2003)
33. M.Zanetti, A.Pizzi. J. Appl. Polym. Sci., 88, 287 (2003)
34. H.H. El-Nahas, Aal S.E. Abdel, N. H. Taher, Y.H. Gad, A.M.Dessouki. J. Appl. Polym. Sci., 100, 4491 (2006)
35. Peng Yuan-hua, Zeng Xiang-qin, Lu Hong-mei. Chem. Ind., 35, 377 (2006).
36. No B Young, Kim Moon G., J. Appl. Polym. Sci., 97, 377 (2005).
37. Т.Э. Рымар, Ю.П. Кудюков. Хим пром.-сть Украины, 31 (2006).

38. Заявка 102005035693 Германия (2007).
39. Carvalho Luisa M.H., Costa Mario Rui P.F., Costa Carlos A.V. J. Appl. Polym. Sci., 102, 5977 (2006).
40. С.С. Глазков, В.С. Мурзин, Е.В. Снычева. Лес. вестн. №1, 101, 178 (2004).
41. Xing Cheng, Deng James, Zhang S.Y., Riedl Bernard, Cloutier Alain. J. Appl. Polym. Sci., 98, 2027 (2005).
42. Kawarada Kensuke, Iida Takahiko, Ohmi Masaharu, Tomimada Hiroshi, Fukuda Kyoharu J. Adhes. Soc. Jap., 39, 334 (2003).
43. Gu Ji-You, Zhu Li-bin, Ono Hirokuni. Chem. And Ind. forest Prod., 25, 11 (2005).
44. Н.М. Романов. Пласт.массы, №3, (2004).
45. Заявка 10136365. Германия (2003).
46. Chiu Hsien-Tang, Huang Yi-Chin, Chiang Chih-Hsin. J. Appl. Polym. Sci., 106, 849 (2007).
47. А.К. Сахапова, О.Н. Кузнецова, В.П. Архиреев, Р.Р. Кадыров. Вестн. Казан. технол. Ун-та. №6, 58 (2007).
48. Т.Э. Рымар, Ю.П. Кудюков. Вопр. Химии и хим. технол., №5, 166 (2005).
49. Т.Э. Рымар, Ю.П. Кудюков., Вопр. Химии и хим. технол., №2, 142 (2005).
50. Т.Э. Рымар, Ю.П. Кудюков, В.В. Милоцкий. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 47, 89 (2004).
51. Пат. 2326141 Россия (2008).
52. Пат. 2230080 Россия (2004).
53. Заявка 2003125527/04 Россия (2005).
54. Заявка 10335957 Германия (2005).
55. Заявка 102005031849 Германия (2007).
56. В.В. Лебедев. Материалы 7 Международной конф. Минск, 2007. С.126
57. В.В. Лебедев, В.Л. Авраменко, В.А. Киселёв. Полимер. ж., 30, 21 (2008).
58. В.В. Лебедев, В.Л. Авраменко, Ю.Н.Суров Вест. Харьков-ского Нац. Ун-та., № 770, 225 (2007).
59. Z.E.Mohamed, H.M.Fahmy, M.H. Abo-Shosha, N.A.Ibrahim. Polym. - Plast. Technol and Eng., 44, 97 (2005).
60. Ф.О.Ким, Д.Юсупов, Д.А.Мирсолихова. Математические методы в технике и технологиях. (17 Международная научная конференция.). Кострома, 2004. С. 27
61. Ko-Chun-Han, Chen Shiao-Shing. Bioresour Technol., 99, 2293 (2008).
62. Li Jin-huan, Wang Xiu-feng, Zhu Wan-lin, Fang Jun. Chin. J. Liq. Cryst. and Disp., 22, 278 (2007).
63. Yuan Li, Liang Guozheng, Xie Zian Qiang, Li Lan, Guo Jing. Polymer, 47, 5338 (2006).
64. Zhan Xue-Lui, Xun Yu-jun, Gan Jun-liang, Zhan Han-Lui. J. Natur. Sci. Hunan Norm. Univ. 30, 60 (2007).
65. Заявка 102004006068 Германия (2005).
66. И.А. Качкуркина, В.И. Овчаров, О.В. Охтина. Вопр. Химии и хим. технол., №5, 134, 221, 227 (2005).
67. Pinto Gabriel, Maaroufi Abdel-Karim. J. Appl. Polym. Sci., 96, 2011 (2005).
68. И.А. Качкуркина, В.И. Овчаров, О.В. Охтина, Б.И. Мельников, А.А. Евтушенко. Вопр. Химии и хим. технол., №2, 121, 221, 232 (2005).
69. С.М.Тарасов, Лукоянова, В.И. Азаров, Г.Н.Кононов. Науч. Тр. Моск. гос. ун-та леса, № 324, 195 (2004).
70. Б.Н.Дудкин, П.В. Кривошапкин, Е.Ф. Кривошапкина. Ж. прикл. химии, 79, 1538 (2006)

УДК [678.02+678.05]-036.5-023.885

Полимерные сетки. Часть 2. Методы изготовления и оборудование для формования

И.О. МИКУЛЁНОК, А.Д. ПЕТУХОВ

Национальный технический университет Украины
"Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского"
i.mikulionok@kpi.ua

Рассмотрены методы изготовления полимерных сеток. Особое внимание уделено экструзионному и каландровому методам формования плоских и рукавных полимерных сеток с квадратными и ромбическими ячейками.

Ключевые слова: полимер, сетка, методы изготовления, формование, экструзия.

Methods of manufacturing of polymeric meshes are considered. The special attention is given to extrusion and calendering methods of formation flat and sleeve polymeric meshes with square and rhombic cells.

Keywords: Polymer, mesh, manufacturing methods, formation, extrusion.

Полимерные сетки изготавливают различными методами, однако наиболее распространёнными среди них являются основанные на экструзии расплава полимерного материала [1, 2]. Разработчиками различных стран мира запатентовано достаточно большое количество разработок в области экструзионных полимерных сеток и их технологии. Так, только поисковая система Европейского патентного ведомства (<http://worldwide.espacenet.com>) и лишь по рубрике междуна-

родной патентной классификации B29D 28/00 (изготовление сеток или подобных изделий из пластика) по состоянию на январь 2017 года выдавала более 2800 ссылок. Однако промышленное применение нашли далеко не все из запатентованных объектов. Поэтому рассмотрим лишь основные методы промышленного изготовления полимерных сеток или их элементов (стренг, нитей, полос) экструзией, процессы и оборудование для их формования.