



Дождиков Сергей Александрович

ПОЛУЧЕНИЕ ДРЕВЕСНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ  
С КАРДАНОЛСОДЕРЖАЩИМИ НОВОЛАЧНЫМИ СМОЛАМИ

05.21.03 – технология и оборудование химической  
переработки биомассы дерева; химия древесины  
05.21.05 – древесиноведение, технология  
и оборудование деревопереработки



АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой  
степени кандидата технических наук

Екатеринбург - 2014

Работа выполнена на кафедре технологии переработки пластических масс ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет».

Научный руководитель: кандидат технических наук  
Шишлов Олег Федорович.

Научный консультант: доктор технических наук, профессор  
Глухих Виктор Владимирович.

Официальные оппоненты: Угрюмов Сергей Алексеевич,  
доктор технических наук, профессор,  
заведующий кафедрой лесозаготовительных  
и деревоперерабатывающих производств  
ФГБОУ ВПО «Костромской государственный  
технологический университет»;

Чистова Наталья Геральдовна,  
доктор технических наук, профессор  
кафедры лесоинженерного дела Лесосибирского  
филиала ФГБОУ ВПО «Сибирский  
государственный технологический университет»

Ведущая организация: Закрытое акционерное общество "Научно-  
исследовательский институт ВНИИДРЕВ"  
(ЗАО "ВНИИДРЕВ")

Защита состоится 1 октября 2014 года в 12-30 часов на заседании диссертационного совета Д. 212.281.02 при ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет» по адресу: 620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, зал заседаний ученого совета – аудитория 401.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет»,  
<http://www.usfeu.ru/nauka/dissertationnye-sovety.html>.

Автореферат разослан 23.07.2014 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат технических наук, доцент

Кузубина Нелли Валерьевна.

**Актуальность темы исследования.** Производство древесных композиционных материалов (древесностружечных плит, древесных слоистых пластиков и других) является одной из наиболее динамично развивающихся отраслей деревообрабатывающей промышленности. Для производства ДКМ с высокой водостойкостью, используемых в строительных и отделочных работах, производство электроизоляционных изделий, используются связующие на основе фенолформальдегидных смол.

Главным недостатком данного типа связующих является их токсичность, обусловленная выделением в процессе изготовления и эксплуатации фенола, формальдегида, растворителей.

Исходя из принципов «зелёной химии», в последнее время активно ведутся научные исследования по разработке связующих с заменой синтетического сырья на возобновляемое сырьё растительного происхождения.

В настоящее время во Вьетнаме, Таиланде, Индии и Бразилии организовано промышленное производство карданола – фенола, получаемого из жидкости скорлупы орехов кешью и имеющего в мета-положении линейный алкильный заместитель с разной степенью ненасыщенности. Конкретная научно-техническая и патентная информация о получении фенолкарданолформальдегидных связующих для производства фенопласта и карданолсодержащих полиуретановых связующих для производства древесностружечных плит и древесных слоистых пластиков не найдена.

#### **Степень разработанности темы исследований.**

Степень разработанности вопросов, связанных с закономерностями получения и изучение физико-химических свойств связующих на основе карданолсодержащих новолачных смол является очень низкой. Отсутствуют данные о получении древесных слоистых пластиков и древесностружечных плит со связующими на основе карданолсодержащих полиуретанов и фенопластов со связующими на основе фенолкарданолформальдегидных смол.

**Цель и задачи работы.** Основной целью данной работы является получение водостойких и экологически безопасных древесностружечных плит, древесных слоистых пластиков и фенопластов со связующими на основе карданола.

В связи с этим были определены следующие задачи:

- исследование закономерностей влияния частичной замены фенола на карданол в фенолкарданолформальдегидных смолах на их свойства;
- исследование процессов отверждения фенолкарданолформальдегидных смол гексаметилентетрамином и карданолформальдегидных смол дифенилметандиизоцианатом;
- изучения закономерностей влияния технологических факторов производства на свойства древесных композитов с карданолсодержащим полиуретановым связующим;
- изучения свойств фенопласта с фенолкарданолформальдегидным связующим;
- опытно-промышленная проверка результатов исследований при получении карданолсодержащих полиуретанов и древесных композитов.

#### **Научная новизна работы:**

- изучены закономерности изменения свойств фенолкарданолформальдегидных смол в зависимости от частичной замены фенола на карданол;
- изучено влияние породного состава древесного материала на процессы отверждения новолачных фенолкарданолформальдегидных смол с ГМТА;

- изучено влияние технологических факторов производства на свойства древесностружечных плит и древесных слоистых пластиков с карданолсодержащим полиуретановым связующим;
- изучено влияние частичной замены фенола на карданол в фенолформальдегидных смолах на свойства фенопластов.

#### **Практическая значимость:**

- показана практическая возможность получения древесностружечных плит и древесных слоистых пластиков с карданолсодержащим полиуретановым связующим;
- определены технологические параметры для производства водостойких нетоксичных древесностружечных плит с карданолсодержащими полиуретановыми связующими;
- определены технологические параметры для производства экологически чистых древесных слоистых пластиков с карданолсодержащими полиуретановыми связующими;
- разработана технологическая инструкция для производства полиуретанового связующего «Резикард» на ОАО «Уралхимпласт»;
- выпущена опытно-промышленная партия древесного слоистого пластика со связующим «Резикард», по физико-химическим и диэлектрическим показателям удовлетворяющего требованиям ГОСТ 13913-78;
- разработана технология производства малофенольного фенопласта на основе фенолкарданолформальдегидной новолачной смолы.

#### **Методология и методы исследования:**

В работе использовались традиционная методология научных исследований и современные методы исследования, например, гель-проникающая хроматография, ИК Фурье и ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопия.

#### **На защиту выносятся:**

- закономерности изменений свойств фенолкарданолформальдегидных смол в зависимости от соотношения фенол:карданол;
- закономерности отверждения фенолкарданолформальдегидных смол с гексаметилентетрамином и карданолформальдегидной смолы с дифенилметандиизоцианатом;
- закономерности влияния технологических факторов производства на свойства древесностружечных плит с карданолсодержащим полиуретановым связующим;
- закономерности влияния технологических факторов производства на свойства древесно-слоистых пластиков с карданолсодержащим полиуретановым связующим
- влияния частичной замены фенола на карданол в фенолформальдегидных новолачных смолах на свойства фенопласта.

#### **Степень достоверности результатов исследований.**

Степень достоверности результатов исследований обеспечена многократным повторением экспериментов, измерений их результатов, использованием в работе поверенных средств измерений применением методов статистической обработки.

#### **Апробация работы**

Результаты работы доложены и обсуждены на VIII Всероссийской научно-технической конференции студентов и аспирантов «Научное творчество молодежи – лесному комплексу России» (Екатеринбург, 25-27 апреля 2012 г.), всероссийской конференции «Органический синтез: химия и технология» (Екатеринбург, 4-8 июня 2012 г.), X Всероссийской научно-технической конференции студентов и аспирантов «Научное творчество молодежи – лесному комплексу России» (Екатеринбург, 23-24 апреля

2014 г.), 17-я научно-практической конференции «Состояние и перспективы развития производства древесных плит» (Балабаново, 19-20 марта 2014 г.).

#### Публикации

По материалам диссертации опубликовано 2 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, и 6 научных работ.

#### Объём работы

Диссертация изложена на 130 страницах машинописного текста, содержит 37 таблиц и 49 рисунков. Работа состоит из введения, 6 глав, выводов, списка наименований библиографических источников, включающего 97 ссылок на отечественные и зарубежные работы, и 3 приложений на 4 страницах.

#### **КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** изложено обоснование актуальности работы, сформулированы её основная цель и задачи.

В **первой главе** представлен обзор информации по теме исследований. В обзоре приведены данные по получению, свойствам и применению новолачных смол на основе карданола – продукта переработки жидкости орехов кешью, а также по химическому строению, свойствам и применению полиуретановых систем на основе карданола.

Карданол представляет собой смесь алкилфенолов, состоящую преимущественно из 3-пентадецилфенола, 3-(8(Z)-пентадеценил)фенола, 3-(8(Z),11(Z)-пентадекадиенил)фенола и 3-(8(Z),11(Z),14-пентадекатриенил)-фенола.

На основании данных обзора изложено обоснование выбранного направления исследований.

В **второй главе** приведены характеристики использованных в работе химических веществ и материалов, дано описание методик выполненных исследований и определения результатов измерений.

В **третьей главе** описываются результаты исследований по изучению влияния частичной замены фенола на карданол в фенолкарданолформальдегидных смол на их свойства и процессов отверждения ФКФС с ГМТА и карданолформальдегидных смол с МДИ, а также синтез и свойства бромпроизводных карданола и ФКФС.

Температуру каплепадения смол определяли на приборе FP90 производства Mettler Toledo. Молекулярно-массовое распределение полученных смол изучали методом гельпроникающей хроматографии (GPC) на жидкостном хроматографе LC-10Avp SHIMADZU, для изучения кинетики использовали дифференциальный сканирующий калориметр Mettler Toledo DSC 823e/700.

С увеличением содержания карданола среднемассовая молекулярная масса  $M_w$  образующегося олигомера возрастает от 1590 г/моль (содержание карданола 0%) до максимального значения 5120 г/моль (содержание карданола 35%). Далее наблюдается резкое снижение  $M_w$  до 3040 г/моль (содержание карданола 40%) и дальнейшее плавное уменьшение  $M_w$  до 2440 г/моль (содержание карданола 100%).

Зависимость изменения полидисперсности образующегося олигомера ( $M_w/M_n$ ) от содержания карданола в исходной смеси карданол-фенол имеет аналогичный характер.

Температура каплепадения образующихся олигомеров снижается от 99 °C (содержание карданола 0%) до 5°C (содержание карданола 100%).

Также изучено влияние содержания карданола в составе олигомера на его реакционную способность при отверждении с гексаметилентетрамином. Влияние содержания карданола на реакционную способность олигомера носит сложный характер и зависит от двух разнонаправленных факторов: положительного индуктивного эффекта малкильного заместителя (+I эфф.), и стерического фактора.

В работе изучено влияния вида растительного наполнителя на кинетику отверждения композиционных материалов на основе фенолкарданолформальдегидных новолачных смол. Для изучения кинетики отверждения композиционных материалов (КМ) использовали фенолкарданолформальдегидную новолачную смолу ФКФС-20, гексаметилентетрамин и измельчённые частицы различных видов растительного сырья. Было выбрано следующее массовое соотношение компонентов смеси: ФКФС-20: наполнитель: ГМТА = 100:93:12.

Для оценки кинетических параметров реакции применялись различные кинетические методы модельной и безмодельной кинетики.

Первоначально были выполнены расчеты кинетических параметров реакции отверждения смесей на основе ФКФС-20 и наполнителя методами безмодельной кинетики: Озавы-Флинна-Уолла, Фридмана, Вязовкина, стандарта США ASTM E698. Результаты данных расчетов показали зависимость эффективной энергии активации ( $E_a$ ) реакции отверждения от степени превращения  $\alpha$ .

Значения энергии активации  $E_a$  реакции отверждения смесей с различными наполнителями, определенные различными методами, сопоставимы.

Анализ результатов расчетов по методу Фридмана позволил предположить наличие эффекта автокатализа в начале процесса при малых величинах  $\alpha$ . При этом хорошее описание (по величине коэффициента корреляции  $r$ ) кривых ДСК наблюдается при использовании следующей кинетической модели реакций n-го порядка с автокатализом:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{\frac{E_a}{RT}} (1 + K_{cat}\alpha)(1 - \alpha)^n,$$

где  $\alpha$  – степень превращения,  $t$  – время протекания реакции,  $A$  – предэкспоненциальный множитель;  $E_a$  – эффективная энергия активации,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура,  $K_{cat}$  – константа автокатализа реакции,  $n$  – общий порядок реакции.

Порядок реакции, рассчитанный по кинетической модели, сопоставим для большинства изученных древесных пород ( $n=1,18 - 1,43$ ) и отличается в случае использования тропических лиственных пород квебрахо и черное дерево ( $n=1,62$ ) и отверждения материала без древесного наполнителя ( $n=1,79$ ).

Зависимость эффективной энергии активации от степени отверждения ( $\alpha$ ) КМ от вида наполнителя была изучена с помощью метода Вязовкина.

Самую высокую реакционную способность, и соответственно, самые низкие значения энергии активации при различной степени превращения имеет древесина квебрахо, в составе которой присутствуют высокореакционноспособные соединения танины в количестве до 40%.

Промышленно доступная марка древесной муки M180, с содержанием массовой доли лиственных пород не более 5% при изучении зависимости значения энергии активации от степени превращения ведет себя аналогично смеси древесных материалов ели и сосны, с преобладанием в составе последней.

В работе было изучено влияние температуры и количества катализатора на изменение времени потери текучести двухкомпонентного карданолсодержащего полиуретанового адгезива (Резикард). Соотношение компонентов полиол (КНС) :MDI составляло 100:40.

При повышении температуры время потери текучести плавно снижается от 230 мин при 20°C до 23 мин при 80°C. При температуре 20°C смесь в течение 3 часов сохраняет необходимую для переработки текучесть.

Введение катализатора значительно ускоряет время потери текучести адгезива. В качестве катализатора был выбран 1,4-диазабицикло[2,2,2]октан (DABCO) в концентрации 0,033 – 0,5%. Введение в адгезив 0,1% DABCO позволяет снизить время потери текучести до 14 мин при 28°C.

Введение в состав карданолсодержащей уретановой системы древесной муки, не позволило получить кривые ДСК с четким распределением пиков, что вероятно, связано с поликонденсацией MDI под влиянием влаги, содержащейся в древесном материале, протеканием реакций между изоцианатными группами MDI и гидроксильными группами, входящими в состав лигнина и целлюлозы.

В работе проведен синтез и изучение свойств бромпроизводных карданола и бромкарданолсодержащих новолачных смол.

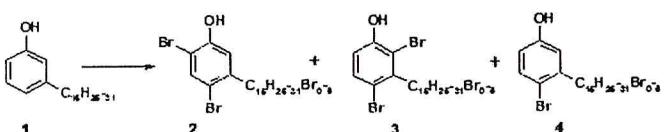


Рисунок 1 - Реакция бромирования карданола

Для подтверждения состава продуктов бромирования и их строения были использованы методы гельпроникающей хроматографии, ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ .

В результате в смеси можно выделить три основных продукта бромирования фенольного кольца (рис.1) в соотношении 2 : 3 : 4 = 100 : 26 : 17.

Оценка огнезащитной эффективности бромпроизводных карданола выполнена на установка «Керамическая труба» (ГОСТ Р 53292 –2009). По результатам испытаний продукт отнесен ко II классу огнезащитной эффективности по ГОСТ Р 53292 –2009 при расходе 80 г/м<sup>2</sup>.

На кривой ДСК, полученной при нагревании образца БКНС со скоростью 20 °C/мин было отмечено три экзотермических пика и один эндотермический пик: первый экзотермический (в температурном диапазоне 189-219 °C) соответствующий протеканию процесса элиминирования HBr из алифатического фрагмента молекулы, второй экзотермический (в температурном диапазоне 240-275 °C) соответствующий протеканию процесса элиминирования HBr из ароматического фрагмента молекулы, третий экзотермический (в температурном диапазоне 330-375 °C), соответствующий протеканию процессов элиминирования брома и поликонденсации, что подтверждается увеличением молекулярной массы продукта. Узкий эндотермический пик (в температурном диапазоне 461-470 °C) соответствует протеканию процессов элиминирования брома и термического распада молекул олигомера с разрушением связей С-С.

В четвертой главе приведены результаты исследований по получению и изучению свойств древесностружечных плит с карданолсодержащим полиуретановым связующим.

Для изучения влияния технологических факторов на свойства однослойных древесностружечных плит (ДСтП) был проведен пятифакторный эксперимент по композиционному плану Бокса – Уилсона с двукратным повторением опытов.

Для получения экспериментально-статистических моделей свойств ДСтП был проведен регрессионный анализ полученных результатов эксперимента (для показателей водопоглощения и разбухания в воде для 21 опыта). Экспериментально-статистические модели свойств ДСтП представлялись в виде полинома второй степени.

Области изменения входных факторов: количество компонента В на 100 м.ч компонента А – 100-200.м.ч., температура горячего прессования – 100-140°C, общая продолжительность прессования – 4-10 мин, расход связующего – 4-12 % от массы абсолютно сухой стружки, расход катализатора (DABCO) на 100 м.ч. компонента А – 0,0-0,1 м.ч.

За выходные параметры были взяты следующие свойства ДСтП:  $y_1$  – предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты ( $\sigma_p$ ), МПа;  $y_2$  – предел прочности при изгибе ( $\sigma_u$ ), МПа;  $y_3$  – разбухание по толщине за 24 ч, % отн.;  $y_4$  – водопоглощение за 24 ч, % мас.

По результатам регрессионного анализа были выбраны из класса полиномов 1 и 2 степени следующие адекватные уравнения регрессии, имеющие значимые эффекты влияния входных факторов в исследованной области факторного пространства и описывающие экспериментальные данные с коэффициентом детерминации ( $R^2$ ) не менее 0,5:

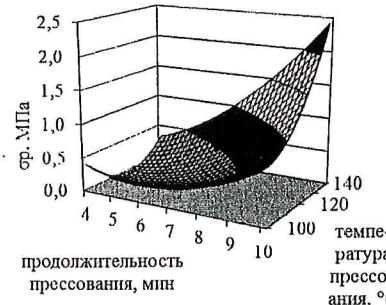
$$\hat{y}_1 = 18,03 - 0,263 Z_2 - 1,148 Z_3 + 0,0071 Z_2 Z_3 + 0,0003 Z_2 Z_4 + 0,0010 Z_2^2 + 0,0357 Z_3^2 (R^2 = 0,90);$$

$$\hat{y}_2 = -9,34 + 0,0168 Z_2 Z_3 (R^2 = 0,80);$$

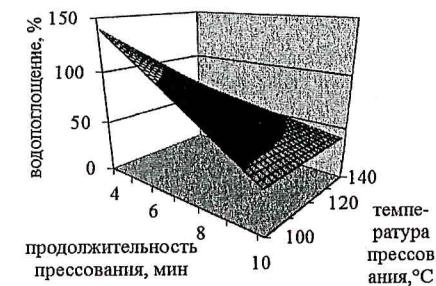
$$\hat{y}_3 = 45,8 - 1,75 Z_4 - 0,129 Z_3^2 (R^2 = 0,53);$$

$$\hat{y}_4 = 557,2 + 0,254 Z_1 - 3,11 Z_2 - 47,94 Z_3 - 0,0375 Z_1 Z_4 + 0,3124 Z_2 Z_3 (R^2 = 0,85).$$

Для каждой зависимости были рассчитаны стандартизованные регрессионные коэффициенты (Бета), позволяющие оценить относительный вклад каждой независимой переменной в предсказание свойств ДСтП. Графически зависимости представлены на рисунке 2.



I



II

Рисунок 2 - Зависимость предела прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты от температуры и продолжительности прессования ДСтП (I), зависимость водопоглощения от температуры и продолжительности прессования ДСтП (II).

Для поиска рациональных значений технологических факторов, обеспечивающих получение водостойких однослойных ДСтП с показателями свойств, соответствующих современным российским и европейским требованиям, в качестве целевой функции было взято уравнение регрессии для  $y_3$  (разбухание плит в воде за 24 ч), которое анализировалось симплексным методом для поиска минимума при следующих ограничениях других свойств ДСтП: прочность при разрыве перпендикулярно пласти не менее 2,0 МПа, прочность при изгибе не менее 14 МПа, водопоглощение за 24 часа не более 50%.

Результаты расчетов показали, что при условии выполнения ограничений минимальное значение разбухания ДСтП в воде за 24 ч достигается при следующих условиях: количество MDI на 100в.ч. карданольного новолака – 200,0 в.ч.; температура горячего прессования – 139,2 °C; общая продолжительность горячего прессования – 10,0 минуты; расход связующего, % от абсолютно сухой стружки – 12,0%; расход катализатора – 0 (не оказывает существенного влияния).

При найденных рациональных значениях технологических факторов были получены три лабораторных образца однослойных ДСтП, по результатам испытания которых было получено удовлетворительное соответствие между расчетными и фактическими значениями показателей свойств водостойкости ДСтП (до 11%). Расхождение показателей механической прочности плит не превышает 21%, что, вероятно, обусловлено неоднородностью размеров стружки.

С целью сравнения влияния типа связующего на свойства ДСтП, были получены однослойные ДСтП с использованием в качестве связующих карбамидоформальдегидной смолы КФМТ-10, фенолкарданолформальдегидной резольной смолы СФЖ3014К-П и карданолсодержащей двухкомпонентной системы Резикард. Характеристики полученных ДСтП приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Характеристики полученных ДСтП

Наименование показателя	Норма по ГОСТ 10632-2007 (плиты марки П-А)	КФМТ -10	СФЖ 3014К-П	Резикард
Предел прочности при изгибе, МПа	не менее 13,0	13,9	19,1	16,9
Предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты, МПа	не менее 0,35	0,53	0,77	1,96
Водопоглощение за 2 ч, % мас. (размер образцов 25x25 мм)	-	74,5	56,1	21,5
Водопоглощение за 24 ч, % мас.	-	84,3	62,4	36,6
Разбухание по толщине за 2 ч, % отн. (размер образцов 25x25 мм)	не более 12	23,2	11,1	6,2
Разбухание по толщине за 24 ч, % отн.	не более 20	30,9	15,4	13,3
Класс эмиссии формальдегида Е1*, мг/100 г *	не более 8 мг/100г	11,12	2,72	1,95
Предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты после циклических испытаний (по EN 312 для марки Р7), МПа	не менее 0,36	0	0,38	1,05
Удельное сопротивление выдергиванию шурупов из пласти, Н/мм	не менее 55	108,0	108,0	152,2

\* - эмиссия формальдегида из исходной стружки составила 1,72 мг/100г

С целью изучения влияния длительного хранения на физико-механические свойства ДСтП, произведенных с использованием различных связующих, было исследовано изменение свойств ДСтП с течением времени; результаты испытаний приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Физико-механические свойства образцов ДСтП с различными типами связующих через 7 месяцев после изготовления.

Наименование показателя	Связующее		
	Резикард	КФМТ-10	СФЖ-3014К-П
Предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты, МПа (через 3 суток)	1,96	0,53	0,77
Предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты, МПа (через 7 месяцев)	2,38	0,54	0,77
Изменение предела прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты через 7 месяцев, %	21,4	1,9	0

С целью изучения процессов, протекающих в отверженном карданолсодержащем полиуретановом связующем, методом ИК-спектроскопии было проведено исследование связующего через 3 суток и 7 месяцев после отверждения, которое свидетельствует о протекании в отверженном связующем реакций полимеризации по двойным связям, что в свою очередь приводит к увеличению прочностных характеристик ДСтП (таблица 2).

С целью изучения влияния бромсодержащей двухкомпонентной полиуретановой системы (Резикард-БР) на свойства ДСтП, в т.ч. и на огнестойкость, были получены лабораторные образцы однослойных ДСтП, которые сравнивали по физико-механическим свойствам и огнестойкости с ДСтП, произведенными с использованием в качестве адгезивов смол КФМТ-10, СФЖ-3014К-П и КФМТ-10/АМФ (стружка предварительно обработана раствором амидоfosфата в количестве 20% сухого вещества от абсолютно сухой стружки).

Характеристики полученных ДСтП с использованием адгезивов Резикард-БР и КФМТ-10/АМФ приведены в таблице 3. В таблице 4 приведены результаты испытаний полученных ДСтП на огнестойкость.

Таблица 3 – Характеристики полученных ДСтП

Наименование показателя	Резикард-БР	КФМТ-10/АМФ
Предел прочности при изгибе, МПа	21,0	5,0
Предел прочности при растяжении перпендикулярно к пласти плиты, МПа	1,57	0,08
Водопоглощение за 2 ч, % мас. (образцы 25x25 мм)	21,0	130,7
Водопоглощение за 24 ч, % мас.	38,9	163,6
Разбухание по толщине за 2 ч, % отн. (образцы 25x25 мм)	6,9	60,1
Разбухание по толщине за 24 ч, % отн.	12,5	125,7
Класс эмиссии формальдегида Е1, мг/100 г	1,31	5,85
Предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты после циклических испытаний, МПа	0,80	0
Удельное сопротивление выдергиванию шурупов из пласти, Н/мм	156,2	108,4

Таблица 4 – Результаты испытаний образцов ДСП на огнестойкость

Показатель	Резикард	КФМТ -10	СФЖ-3014К	Резикард-БР	КФМТ-10/АМФ
Потеря массы, %	71	89	81	4	3
Время самостоятельного горения, с	181	181	212	63	11
Длина поврежденной части, %	100	100	100	29	37

В пятой главе приведены результаты исследований по получению и изучению свойств древесных слоистых пластиков с карданолсодержащим уретановым связующим.

Для изучения влияния технологических факторов на свойства тринадцатислойных листов древесного слоистого пластика был проведен трехфакторный эксперимент по композиционному плану Бокса - Уилсона с двукратным повторением опытов. Области изменения входных факторов: расход связующего – 20-100 г/м<sup>2</sup>, температура прессования – 100-150 °C, количество компонента В на 100 м.ч. компонента А – 60-140 м.ч.

За выходные параметры были взяты следующие свойства ДСП:  $y_1$  – водопоглощение за 24 ч, % мас.;  $y_2$  – объемное разбухание 24 ч, %;  $y_3$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>;  $y_4$  – предел прочности при скальвании по клеевому слою ( $\sigma_{ск}$  0°), МПа;  $y_5$  – предел прочности при сжатии вдоль волокон наружного слоя ( $\sigma_{ск}$  90°), МПа;  $y_6$  – предел прочности при сжатии под углом 45° к направлению волокон наружного слоя ( $\sigma_{ск}$  45°), МПа;  $y_7$  – предельное объемное разбухание, %.

Для получения экспериментально-статистических моделей свойств ДСП был проведен регрессионный анализ полученных результатов эксперимента. Экспериментально-статистические модели свойств ДСП представлялись в виде полинома второй степени.

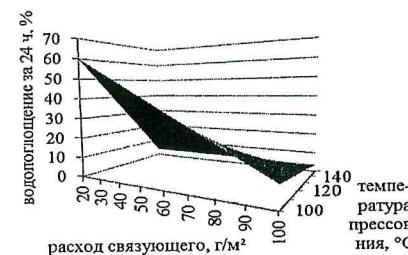
По результатам регрессионного анализа были выбраны из класса полиномов 1 и 2 степени следующие адекватные уравнения регрессии, имеющие значимые эффекты влияния входных факторов в исследованной области факторного пространства и описывающие экспериментальные данные с коэффициентом детерминации ( $R^2$ ) не менее 0,5:

$$\begin{aligned} \hat{y}_1 &= 210,0 - 1,867Z_1 - 1,374Z_2 + 0,01243Z_1Z_2(R^2 = 0,89); \\ \hat{y}_2 &= 140,9 - 1,237Z_1 + 0,00703Z_1Z_2 - 0,00509Z_2^2(R^2 = 0,95); \\ \hat{y}_3 &= 1147 + 4,122Z_1 - 6,08Z_3 - 0,0315Z_1Z_2 + 0,0322Z_1^2 + 0,02958Z_3^2(R^2 = 0,87); \\ \hat{y}_4 &= 3,8 - 0,082Z_3 + 0,00078Z_2Z_3(R^2 = 0,51); \\ \hat{y}_5 &= 87,1 + 0,00133Z_2^2(R^2 = 0,56); \\ \hat{y}_6 &= -0,9 + 0,808Z_2 + 0,658Z_3 + 0,00088Z_1Z_3 - 0,00533Z_2Z_3(R^2 = 0,83); \\ \hat{y}_7 &= 90,3 - 0,632Z_3 - 0,00411Z_1Z_2 + 0,00591Z_1Z_3 + 0,00371Z_2Z_3(R^2 = 0,70); \\ \hat{y}_8 &= 124,8 - 1,07Z_1 + 0,00595Z_1Z_2 - 0,00352Z_2^2(R^2 = 0,96) \end{aligned}$$

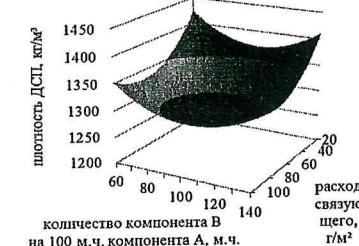
Для каждой зависимости были рассчитаны стандартизованные регрессионные коэффициенты (Бета). На рисунке 3 приведены графические зависимости свойств ДСП от технологических факторов.

Для поиска рациональных значений технологических факторов, обеспечивающие получение водостойких ДСП с показателями свойств, соответствующими современным требованиям, в качестве целевой функции было взято уравнение регрессии для  $y_1$  (водопоглощение за 24 ч), которое анализировалось симплексным методом для поиска минимума при следующих ограничениях других свойств ДСП: объемное разбухание 24 ч не более 10%; плотность не менее 1280 кг/м<sup>3</sup>; предел прочности при скальвании по клеевому слою ( $\sigma_{ск}$  0°) не менее 7 МПа; предел прочности при сжатии вдоль волокон наружного слоя ( $\sigma_{ск}$  90°) не менее 100 МПа; предел прочности при сжатии поперек волокон наруж-

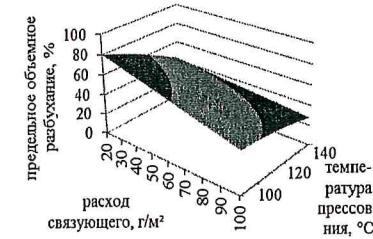
ного слоя ( $\sigma_{ск}$  90°) не менее 100 МПа; предел прочности при сжатии под углом 45° к направлению волокон наружного слоя ( $\sigma_{ск}$  45°) не менее 80 МПа; предельное объемное разбухание не более 30 %.



I



II



III



IV

Рисунок 3 – Зависимость водопоглощения за 24 ч от расхода связующего и температуры прессования ДСП (I); зависимость плотности ДСП от расхода связующего и соотношения компонентов связующего (II); зависимость предельного объемного разбухания от температуры прессования ДСП и расхода связующего (III); зависимость предела прочности при скальвании по клеевому слою от соотношения компонентов связующего и температуры прессования (IV).

Результаты расчетов показали, что при условии выполнения ограничений минимальное значение разбухания ДСП в воде за 24 ч достигается при следующих условиях - расход связующего – 100 г/м<sup>2</sup>; температура прессования – 150 °C; количество компонента В на 100 м.ч. компонента А – 140 м.ч.

При найденных рациональных значениях технологических факторов были получены три лабораторных образца тринадцатислойных листов ДСП, по результатам испытания которых было получено хорошее соответствие между расчетными и фактическими значениями показателей свойств водостойкости ДСП (до 6 %). Расхождение показателей механической прочности листов не превышает 27%, что обусловлено неоднородностью древесного материала.

Для сравнения были изготовлены лабораторные образцы тринадцатислойных листов ДСП на связующем ЛБС. Результаты испытаний приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Сравнение физико-механических и диэлектрических свойств ДСП, полученного с использованием различных связующих.

Показатель	Норма по ГОСТ 13913-78	Связующее	
		Резикард	ЛБС-1
Водопоглощение за 24 ч, %	не более 5	3,6	7,8
Объемное разбухание за 24 ч, %	-	8,2	18,3
Плотность, кг/м <sup>3</sup> ;	не менее 1280	1270	1283
Предел прочности при скальвании по клеевому слою ( $\tau_{ck}$ ) после кипячения в течение 1 ч., МПа;	-	10,9	5,1
Предел прочности при сжатии вдоль волокон наружного слоя ( $\sigma_{ck} 0^\circ$ ), МПа	122 (для плит ДСП-В)	122,9	116,0
Предел прочности при сжатии поперек волокон наружного слоя ( $\sigma_{ck} 90^\circ$ ), МПа	-	116,6	128,3
Предел прочности при сжатии под углом $45^\circ$ к направлению волокон наружного слоя ( $\sigma_{ck} 45^\circ$ ), МПа	-	86,4	77,2
Предельное объемное разбухание, %	-	29,4	61,6
Удельное объемное сопротивление (4 ч при $60 \pm 2^\circ\text{C}$ , 24 ч при $15 - 35^\circ\text{C}$ и относительной влажности 45-75 %), Ом·см	не менее $1 \cdot 10^{11}$	$4,5 \cdot 10^{11}$	$4,4 \cdot 10^{11}$
Испытание напряжением в трансформаторном масле при частоте 50 Гц, перпендикулярно слоям при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ и толщине 3 мм, кВ <sub>зифф</sub> .	не менее 25	52	52

На основании полученных результатов можно считать, что связующее Резикард представляет интерес для производства ДСП и его можно рекомендовать для проведения опытно-промышленных испытаний.

Опытно-промышленные испытания полученного связующего Резикард были проведены на ОАО «Фанпласт» (г. С-Петербург). Проведена опытно-промышленная выработка ДСП марки В. Изготовлен 20-слойный ДСП марки В толщиной 15 мм по существующим на предприятии технологическим параметрам. При выпуске опытно-промышленной партии ДСП никаких особенностей протекания технологических процессов не наблюдалось. По физико-механическим свойства ДСП опытно-промышленной партии удовлетворяет требованиям ГОСТ 13913-78.

В шестой главе описано получение и свойства фенопласта с фенолкарданолформальдегидными смолами.

Изготовление фенопласта ФФ-201 (стандартный) и ФФ-201М (с ФКФНС) как лабораторных образцов, так и промышленных партий осуществляли вальцевым способом со следующими технологическими стадиями: приготовление смеси для вальцевания, вальцевание, размол вальцованный смеси.

Таблица 9 – Технологические параметры процесса вальцевания фенопластов

Параметр	Значение
Температура рабочего вала, °С	80-110
Температура холостого вала, °С	120-145
Зазор между валками, мм	2

Для промышленного производства фенопласта ФФ-201М использовалась новолачная смола с массовым соотношением фенол: карданол равным 80:20. Техноло-

гический режим вальцевания представлен в таблице 9.

Выпускаемые фенопласти ФФ-201 и ФФ-201М были проанализированы на соответствие требованиям ТУ 2253-125-55778270-2002. Показатели качества фенопластов приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Показатели качества фенопласта

№	Наименование показателя	Норма по ТУ 2253-125-55778270-2002	Фенопласт	
			ФФ-201	ФФ-201 М
1	Текущесть по Рашигу, мм	не менее 110	195	199
2	Ударная вязкость по Шарпи на образцах без надреза, кДж/м <sup>2</sup>	не менее 6,0	6,7	8,0
3	Изгибающее напряжение при разрушении, МПа	не менее 70,0	70,9	86,3
4	Теплостойкость по Мартенсу, °С	не менее 130	158	165
5	Водопоглощение, мг	не более 60	41	34
6	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	не менее $1 \cdot 10^{11}$	$8,9 \cdot 10^{12}$	$2,3 \cdot 10^{14}$
7	Плотность, г/см <sup>3</sup>	не более 1,45	1,31	1,33
8	Усадка, %	0,4-0,8	0,61	0,55

Методом газовой хроматографии было определено содержание свободного фенола в смолах, использованных для изготовления фенопластов ФФ-201 и ФФ-201М. На основании этих данных было получено содержание свободного фенола в фенопластах, которое составило 2,1 и 0,4 % соответственно.

Экономический эффект выпуска фенопласта с новолачной смолой с заменой 20% фенола на карданол составляет 1 176,1 руб/т.

## ВЫВОДЫ

1. Изучена зависимость влияния содержания карданола на молекулярно-массовое распределение фенолкарданолформальдегидных новолачных смол. Установлено влияние содержания карданола на реакционную способность фенолкарданолформальдегидных новолачных смол с гексаметилентетрамином.

2. Изучено влияние вида наполнителя растительного происхождения на кинетику отверждения композиционных материалов на основе фенолкарданолформальдегидных новолачных смол. Установлена зависимость порядка реакции и энергии активации реакции отверждения от природы наполнителя растительного происхождения.

3. Получены бромпроизводные карданола и бромированная карданолсодержащая новолачная смола (БКНС). Исследованы состав, строение и огнезащитная эффективность бромпроизводных соединений. Исследованы процессы, протекающие при термическом воздействии на БКНС.

4. Получены закономерности влияния некоторых технологических факторов на свойства однослойных ДСП с карданолсодержащим полиуретановым связующим в форме полиномиальных уравнений регрессии второй степени, найдены рациональные значения технологических факторов, позволяющие получать водостойкие ДСП, удовлетворяющие требованиям ГОСТ 10632-2007 и европейского стандарта EN 312. Полученные ДСП характеризуются низким уровнем эмиссии формальдегида, сравнимым с

выделением формальдегида из древесины (естественный фон) и соответствуют требованиям класса эмиссии Е0.

5. ДСтП, изготовленные с использованием в качестве адгезива бромированной карданолсодержащей полиуретановой Резикард БР, представляют собой материал повышенной огнестойкости, удовлетворяющий требованиям класса Р7 по EN 312 (особо прочные влагостойкие ДСтП) и требованиям класса эмиссии SuperЕ0.

6. В виде уравнений регрессии установлено влияние на свойства тринадцати листовых листов ДСП с карданолсодержащим полиуретановым связующим некоторых технологических факторов (соотношение компонентов полиуретанового связующего, температура прессования, расход связующего). Полученные закономерности позволяют прогнозировать свойства ДСП при изменении значений технологических факторов с высокой долей достоверности. По физико-механическим показателям листы ДСП с карданолсодержащим полиуретановым связующим превосходят листы ДСП с фенолоформальдегидным лаком ЛБС-1, по диэлектрическим показателям – не уступают.

7. Разработана промышленная технология, технологическая инструкция синтеза связующего Резикард, выпущены опытные партии связующего. Проведены опытно-промышленные испытания связующего Резикард для производства древесного слоистого пластика на ОАО «Фанпласт». Получен ДСП марки В толщиной 15 мм, соответствующий по свойствам требованиям ГОСТ 13913-78.

8. Карданолсодержащий фенопласт ФФ-201М превосходит серийно выпускаемый фенопласт ФФ-201 по физико-механическим и диэлектрическим показателям. Содержание свободного фенола в неутверждённом карданолсодержащем фенопласте ФФ-201М в 5,3 раза ниже, чем в серийно используемом ФФ-201, что способствует снижению выделения свободного фенола при переработке материала в воздух рабочей зоны и в выбросы в атмосферу. Экономический эффект от выпуска фенопласта с ФКФНС составляет 1176,1 руб./т.

9. Рассчитан предотвращенный экологический ущерб от выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух при замене традиционно используемых связующих на Резикард. Для производства ДСтП мощностью 44000 м<sup>3</sup>/год предотвращенный экологический ущерб составит 6 167 259 руб./год, для производства ДСП мощностью 650 тн/год 3 983 147 руб./год.

## ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В РАБОТАХ:

### **В изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России:**

1. Шишлов О.Ф., Дождиков С.А., Глухих В.В., Стоянов О.В. Изучение влияния содержания карданола на свойства фенолкарданолформальдегидных новолачных смол // Клеси. Герметики. Технологии, 2013. № 5. С. 15-18. (Shishlov O. F., Dozhdikov S. A., Glukhikh V. V., Stoyanov O. V. Analysis of the influence of cardanol content on the properties of phenol-cardanol-formaldehyde novolac resins // Polymer Science, Series D. Glues and Sealing Materials, 2014. Vol. 7, No. 1.P. 61–64.).

2. Шишлов О.Ф., Дождиков С.А., Глухих В.В., Стоянов О.В. Влияние технологических факторов на свойства древесных слоистых пластиков с карданолсодержащим полиуретановым связующим // Вестник Казанского технологического университета 2014, т.17, №6, С.179-183.

### **В статьях, материалах и тезисах конференций:**

1. Дождиков С.А., Шишлов О.Ф., Глухих В.В. Метод синтеза антиприпена на основе возобновляемого непищевого источника сырья // VIII Всероссийская научно-техническая конференция студентов и аспирантов «Научное творчество молодежи – лесному комплексу России»: материалы. (Екатеринбург, 25-27 апреля 2012 г.). С. 192-195.

2. Дождиков С.А., Шишлов О.Ф., Ельцов О.С. Синтез антиприпена на основе карданола // Всероссийская конференция «Органический синтез: химия и технология»: материалы (Екатеринбург, 4-8 июня 2012 г.), С. 24.

3. Дождиков С.А., Шишлов О.Ф., Карапанова И.Н., Глухих В.В. Изучение взаимодействия карданолформальдегидной новолачной смолы с метилendifенилдиизоцинатом с целью разработки перспективного связующего для древесных материалов // Леса России и хозяйство в них / Урал. гос. лесотехн. ун-т. 2013. Вып. 1 (44). С. 131–133. – Вып. посвящ. IX междунар. науч.-техн. конф. «Лесные технопарки – дорожная карта инноваций лесного комплекса: соц.-экон. и эколог. проблемы лесного комплекса».

4. Дождиков С.А., Шишлов О.Ф., Глухих В.В. Изучение технологических параметров отверждения полиуретанового связующего для древесных композиционных материалов // X Всероссийская научно-техническая конференция студентов и аспирантов «Научное творчество молодежи – лесному комплексу России»: материалы (Екатеринбург, 23-24 апреля 2014 г.). С. 201-203.

5. Дождиков С.А., Шишлов О.Ф., Глухих В.В. Изучение влияния полиуретановой системы «Резикард» на водостойкость и токсичность древесностружечных плит // Вестник ВНИИДРЕВ, 2014. № 3. С. 16-18.

6. Шишлов О.Ф., Дождиков С.А., Ельцов О.С., Уломский Е.Н., Глухих В.В., Стоянов О.В. Изучение синтеза бромпроизводных карданола и их эффективности в качестве антиприпена для древесных материалов // «ВСЕ МАТЕРИАЛЫ. Энциклопедический справочник», 2013. №10, С.47-55.

Отзыв на автореферат в двух экземплярах с подписью, заверенной гербовой печатью, просим направлять по адресу: 620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, Ученому секретарю диссертационного совета Куцубиной Н.В. Факс: (343) 262-96-38. E-mail: bsovet@usfeu.ru

Подписано в печать 17.02. 2014 г. Объем 1,0 п.л. Тираж 100. Заказ № 194  
620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37.

Уральский государственный лесотехнический университет.  
Отдел оперативной полиграфии.