

Трошин Дмитрий Петрович

ПОЛУЧЕНИЕ ДРЕВЕСНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ  
С КАРДАНОЛСОДЕРЖАЩИМИ СПИРТОРАСТВОРИМЫМИ  
РЕЗОЛЬНЫМИ 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

A-1774

Работа выполнена в 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»;

Петрушева Надежда Александровна, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии производств в лесном комплексе Лесосибирского филиала ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный технологический университет»

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Воронежская государственная лесотехническая академия»

Защита состоится «1» октября 2014 года в 10-00 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. июля 2014 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат технических наук, доцент



Кузубина Нелли Валерьевна

**Актуальность темы исследования**

Производства древесных плит и фанеры являются крупными потребителями клеящих смол.

Для получения водо- и атмосферостойких материалов конструкционного назначения, таких как древесный слоистый пластик и бакелизованная фанера используются спирторастворимые фенолформальдегидные смолы (ФФС). Серьезным недостатком ФФС является выделение из них токсичных фенола и формальдегида, что ограничивает применение материалов на их основе, особенно в жилищном и гражданском строительстве.

Одним из эффективных способов улучшения экологичности ФФС является замена при их получении синтетического фенола на фенолсодержащие мономеры растительного происхождения.

К настоящему моменту в ряде стран: Вьетнаме, Таиланде, Индии и Бразилии организованы крупнотоннажные производства фенола природного происхождения – карданола, представляющего собой фенол, содержащий в м-положении ненасыщенный линейный алкильный заместитель  $C_{15}$ . Конкретная научно-техническая и патентная информация о получении спирторастворимых фенолкарданолформальдегидных связующих для производства бакелизованной фанеры и древесного слоистого пластика (ДСП) не найдена.

**Степень разработанности темы исследований**

Степень разработанности вопросов, связанных с закономерностями получения и изучения физико-химических свойств спирторастворимых фенолкарданолформальдегидных смол является очень низкой. Отсутствуют данные о получении древесных слоистых пластиков и бакелизованной фанеры со связующими на основе спирторастворимых фенолкарданолформальдегидных смол.

**Цель и задачи работы.** Основной целью данной работы является получение новых водостойких и экологически безопасных древесных слоистых пластиков и бакелизованной фанеры со связующими на основе карданола.

В связи с этим были определены следующие задачи:

- исследование процессов получения и изучение физико-химических свойств спирторастворимых фенолкарданолформальдегидных смол;
- исследование закономерностей влияния частичной замены фенола на карданол в спирторастворимых фенолкарданолформальдегидных смолах на их свойства и свойства полученных на их основе древесных слоистых пластиков и бакелизованной фанеры;
- изучение закономерностей влияния технологических параметров получения бакелизованной фанеры с использованием спирторастворимых фенолкарданолформальдегидных смол на свойства древесных композитов: бакелизованной фанеры и древесного слоистого пластика, опытно-промышленная проверка результатов исследований при получении спирторастворимых фенолкарданолформальдегидных смол и древесных композитов.

**Научная новизна и теоретическая значимость работы:**

- изучены процессы и закономерности синтеза и изменения свойств новых спирторастворимых фенолкарданолформальдегидных смол в зависимости

от содержания в смолах карданола и значений других технологических факторов их получения;

- методами ИК и ЯМР  $^{13}C$  спектроскопии, гельпроникающей хроматографии, дифференциальной сканирующей калориметрии определен химический состав новых спирторастворимых фенолкарданолформальдегидных смол, изучена кинетика их отверждения;
- для новых спирторастворимых фенолкарданолформальдегидных смол определены технологические свойства и закономерности их изменения при хранении;
- изучены закономерности влияния химического состава связующих на основе новых спирторастворимых фенолкарданолформальдегидных смол на свойства древесных слоистых пластиков и бакелизованной фанеры.

**Практическая значимость работы:**

- показана практическая возможность получения древесных слоистых пластиков и бакелизованной фанеры со спирторастворимыми фенолформальдегидными связующими, в которых синтетический фенол замещен до 40 % масс. на карданол;
- получены закономерности для принятия научно обоснованных технологических решений при производстве древесных слоистых пластиков и бакелизованной фанеры со связующими на основе спирторастворимых фенолкарданолформальдегидных смол;
- определены рациональные технологические параметры для производства древесных слоистых пластиков со связующими на основе спирторастворимых фенолкарданолформальдегидных смол;
- определены рациональные технологические параметры для производства бакелизованной фанеры со связующими на основе спирторастворимых фенолкарданолформальдегидных смол;
- разработана технологическая инструкция и технические условия для производства фенолкарданолформальдегидной смолы ЛБС-1 (К) на ОАО «Уралхимпласт»;
- достоверность лабораторных исследований подтверждена выпуском опытно-промышленной партии фенолкарданолформальдегидной смолы ЛБС-1(К) и бакелизованной фанеры на её основе, удовлетворяющей требованиям ГОСТ 11539-83.

**Методология и методы исследования.**

В работе использовались традиционная методология научных исследований и современные методы исследования, например, гельпроникающая хроматография, ИК Фурье и ЯМР  $^{13}C$  спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия.

**На защиту выносятся:**

- закономерности синтеза и изменений свойств спирторастворимых фенолкарданолформальдегидных смол в зависимости от значений технологических факторов их получения;
- кинетика и закономерности отверждения спирторастворимых фенолкарданолформальдегидных смол;

- закономерности влияния химического состава спирторастворимых фенолкарданолформальдегидных связующих на свойства древесных слоистых пластиков;
- закономерности влияния технологических параметров получения с использованием спирторастворимых фенолкарданолформальдегидных смол бакелизированной фанеры и древесных слоистых пластиков.

**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 Международной научно-практической конференции «Древесные плиты: теория и практика» (Санкт-Петербург, 2013), Всероссийской научно-технической конференции студентов и аспирантов «Научное творчество молодежи – лесному комплексу России» (Екатеринбург, 2014), Всероссийской конференции с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (Барнаул, 2014).

**Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 2 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, и 4 научные работы.

**Объём работы**

Диссертация изложена на 112 страницах машинописного текста, содержит 25 таблиц и 32 рисунка. Работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка наименований библиографических источников, включающего 62 ссылки на отечественные и зарубежные работы, и 4 приложений на 18 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 показаны получение, свойства и применение резольных фенолкарданолформальдегидных смол на основе жидкости скорлупы орехов кешью и карданолладля древесных композитов, а также приведены данные по химическому строению, свойствам и применению карданола, продукта переработки жидкости орехов кешью.

Карданол представляет собой смесь алкилфенолов, состоящую преимущественно из 3-пентадецилфенола, 3-(8(Z)-пентадецил)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.

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

В **третьей главе** описываются результаты исследований по изучению закономерностей получения и оценке свойств резольных спирторастворимых фенолкарданолформальдегидных смол, предназначенных для получения древесного слоистого пластика и бакелизированной фанеры.

В работе для изучения возможности замены синтетического фенола на карданол при синтезе спирторастворимых фенолформальдегидных смол (СФКФС) были получены лабораторные образцы смол с различной степенью замещения фенола на карданол (0; 10; 20; 30; 40; 50 % масс.). Установлено, что с увеличением степени замещения фенола на карданол в полученных смолах снижается содержание свободного фенола. Установлено, что замена фенола на карданол в количестве 50%, является граничным значением для синтеза СФКФС, пригодных для производства древесных слоистых пластиков и бакелизированной фанеры. Смола с долей карданола 50 % имеет высокую вязкость и выраженную тенденцию к расслоению, что связано с влиянием гидрофобного алкильного заместителя C<sub>15</sub>.

Методом гелипроникающей хроматографии изучено молекулярно-массовое распределение полученных смол. Установлено, что с увеличением содержания карданола в смолах среднемассовая молекулярная масса (Mw) образующегося олигомера возрастает от 1320 г/моль (содержание карданола 0%) до максимального значения 5260 г/моль (содержание карданола 50%). Mw смол с содержанием карданола 20, 30 и 40% примерно одинаковы, повышенное значение Mw смолы с содержанием карданола 20% можно объяснить большим влиянием положительного индуктивного эффекта м-алкильного заместителя (+I эфф.) по сравнению со стерическим фактором данного заместителя на реакционную способность карданолсодержащих олигомеров.

Из литературных данных известно предполагаемое строение фенолкарданолформальдегидного олигомера, с помощью программного обеспечения Chem Bio Draw Ultra 12.0 были рассчитаны значения химических сдвигов <sup>13</sup>C для предполагаемой структурной формулы СФКФС. Пример структурной предполагаемой формулы СФКФС приведен на рис. 1.

Строение полученных СФКФС смол было изучено с помощью метода ИК –спектроскопии и метода ядерного магнитного резонанса на ядрах углерода при помощи спектрометра ЯМР Bruker AVANCE II (400 МГц). Установлено, что метиленовые группы, связанные с орто/пара положениями фенольных колец полностью отсутствуют у всех карданолсодержащих смол и в значительном количестве присутствуют у СФКФС. Таким образом, все полученные смолы являются орто-ориентированными, т.е. содержат ис-

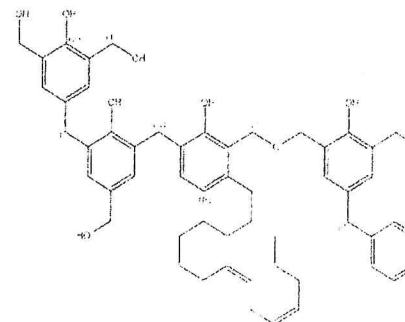


Рисунок 1 – Предполагаемая структурная формула СФКФС

ключительно орто/орто метиленовые группы.

В работе у полученных СФКФС методом дифференциальной сканирующей калориметрии были рассчитаны параметры формальной безмодельной кинетики по методу Вязовкина: время достижения степени отверждения 50 % ( $\tau_{50}$ ) и 90 % ( $\tau_{90}$ ), эффективная энергия активации ( $E_a$ ). Из рассчитанных значений времени достижения заданной степени отверждения следует, что замена фенола на карданол в спирторастворимых резольных смолах приводит к снижению их скорости отверждения. Самое низкое значение  $\tau_{90}$  в области температур 100-120 °С наблюдается у смолы, содержащей 30% карданола и смолы, синтезированной без использования карданола. Далее в порядке возрастания  $\tau_{90}$  следуют смолы с содержанием 20%, 10%, 50 % и 40% карданола. Это можно объяснить возрастающим влиянием стерического фактора алкильного заместителя.

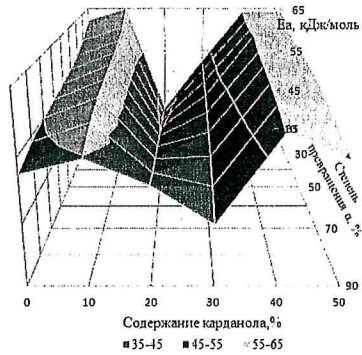


Рисунок 2 – Зависимость энергии активации ( $E_a$ ) реакции отверждения смол с различным содержанием карданола от степени превращения  $\alpha$

Расчёты эффективной энергии активации показали, что выявленные зависимости скорости реакции отверждения спирторастворимой резольной смолы нельзя объяснить только энергетическими барьерами. Самые низкие значения энергии активации реакции отверждения фенолкарданолформальдегидных резольных смол наблюдаются у олигомеров с содержанием карданола 20 и 30% (рис. 2) во всем интервале значений степени превращения ( $\alpha$ ). Повышенные значения энергии активации для смол с содержанием карданола 40 и 50 % можно также объяснить влиянием стерического фактора группы  $C_{15}H_{31-2n}$ , а для смолы с содержанием карданола 10% недостаточным влиянием +I эфф. на реакционную способность.

Расчёты эффективной энергии активации показали, что выявленные зависимости скорости реакции отверждения спирторастворимой резольной смолы нельзя объяснить только энергетическими барьерами. Самые низкие значения энергии активации реакции отверждения фенолкарданолформальдегидных резольных смол наблюдаются у олигомеров с содержанием карданола 20 и 30% (рис. 2) во всем интервале значений степени превращения ( $\alpha$ ). Повышенные значения энергии активации для смол с содержанием карданола 40 и 50 % можно также объяснить влиянием стерического фактора группы  $C_{15}H_{31-2n}$ , а для смолы с содержанием карданола 10% недостаточным влиянием +I эфф. на реакционную способность.

В работе для полученных СФКФС были изучены зависимости скорости нарастания вязкости от времени хранения при 25 °С (рис. 3). Отмечается, что все изучаемые смолы имеют тенденцию к росту вязкости. Максимальное значение вязкости при хранении особенно выражено у СФКФС, не содержащей в составе карданол. Для смол с содержанием карданола 20 и 30% характерно самое медленное нарастание вязкости в процессе хранения: данные смолы достигают вязкости 250 мПа·с в течение 6-7 недель, тогда как смола СФФС достигает такой вязкости в течение 3-х недель хранения. Таким образом, можно заключить, что срок хранения смол СФКФС-20 и СФКФС-30, содержащих 20 и 30 % карданола, увеличивается в 2 раза по сравнению с немодифицированной смолой СФФС. Более медленное нарастание вязкости в процессе хранения смол с увеличением степени замещения фенола на карданол 20 и 30% можно объяснить влиянием стерического фактора объемного алкильного заместителя  $C_{15}$  на про-

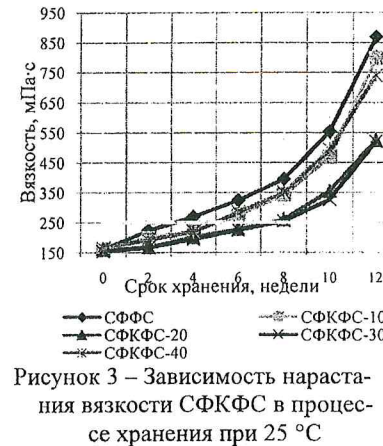


Рисунок 3 – Зависимость нарастания вязкости СФКФС в процессе хранения при 25 °С

течение реакции поликонденсации. С другой стороны, алкильный заместитель  $C_{15}$ , находящийся в м-положении к фенольному гидроксилу, оказывает положительный индуктивный (+I) эффект, ускоряющий протекание реакций электрофильного замещения ( $S_E2$ ). Действие этих разнонаправленных факторов приводит к одновременному увеличению реакционной способности при повышении температуры и повышению срока хранения при 25 °С для смол СФКФС.

В четвертой главе представлены результаты исследований по получению и изучению свойств древесных слоистых пластиков со спирторастворимыми фенолкарданолформальдегидными смолами различной степени замещения фенола на карданол (0; 10; 20; 30; 40; 50 % масс.). Были получены лабораторные образцы пятислойных ДСП. Нанесение связующего на березовый шпон проводили кистью из расчета 180 г/м<sup>2</sup>. Шпон с нанесённым связующим подсушивали в сушильном шкафу в течение 15 минут при 75 °С. Формировали пакет из 5 просушенных листов шпона с их укладкой во взаимно перпендикулярном направлении волокон древесины с целью получения ДСП марки В по ГОСТ 13913-78. Прессование пакета проводили в гидравлическом прессе, снабженном системой обогрева и охлаждения плит, при удельном давлении 15 МПа и температуре 145 ± 5 °С в течение 16 минут.

Полученные образцы пластиков испытывали по следующим показателям: предел прочности при скалывании клеевого слоя после кипячения по ГОСТ 9624-2009 на образцах 85\*40 мм, водопоглощение по ГОСТ 9621-72, удельное объемное сопротивление по ГОСТ 6433.2-71, удельную электрическую прочность при переменном напряжении по ГОСТ 6433.3-71. Показатели свойств ДСП представлены в таблице 1.

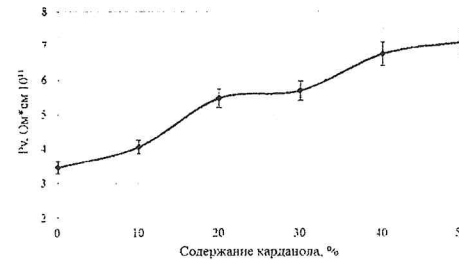


Рисунок 4 – Зависимость удельного объемного электрического сопротивления от содержания карданола, % масс.

течение реакции поликонденсации. С другой стороны, алкильный заместитель  $C_{15}$ , находящийся в м-положении к фенольному гидроксилу, оказывает положительный индуктивный (+I) эффект, ускоряющий протекание реакций электрофильного замещения ( $S_E2$ ). Действие этих разнонаправленных факторов приводит к одновременному увеличению реакционной способности при повышении температуры и повышению срока хранения при 25 °С для смол СФКФС.

В четвертой главе представлены результаты исследований по получению и изучению свойств древесных слоистых пластиков со спирторастворимыми фенолкарданолформальдегидными смолами различной степени замещения фенола на карданол (0; 10; 20; 30; 40; 50 % масс.). Были получены лабораторные образцы пятислойных ДСП. Нанесение связующего на березовый шпон проводили кистью из расчета 180 г/м<sup>2</sup>. Шпон с нанесённым связующим подсушивали в сушильном шкафу в течение 15 минут при 75 °С. Формировали пакет из 5 просушенных листов шпона с их укладкой во взаимно перпендикулярном направлении волокон древесины с целью получения ДСП марки В по ГОСТ 13913-78. Прессование пакета проводили в гидравлическом прессе, снабженном системой обогрева и охлаждения плит, при удельном давлении 15 МПа и температуре 145 ± 5 °С в течение 16 минут.

Полученные образцы пластиков испытывали по следующим показателям: предел прочности при скалывании клеевого слоя после кипячения по ГОСТ 9624-2009 на образцах 85\*40 мм, водопоглощение по ГОСТ 9621-72, удельное объемное сопротивление по ГОСТ 6433.2-71, удельную электрическую прочность при переменном напряжении по ГОСТ 6433.3-71. Показатели свойств ДСП представлены в таблице 1.

Полученные образцы пластиков испытывали по следующим показателям: предел прочности при скалывании клеевого слоя после кипячения по ГОСТ 9624-2009 на образцах 85\*40 мм, водопоглощение по ГОСТ 9621-72, удельное объемное сопротивление по ГОСТ 6433.2-71, удельную электрическую прочность при переменном напряжении по ГОСТ 6433.3-71. Показатели свойств ДСП представлены в таблице 1.

Электрическая прочность полученных ДСП остается на одном уровне для всех синтезированных смол, за исключением смолы СФКФС-50 с содержанием карданола 50%, где данный показатель резко возрастает до 54 кВ, вероятно за счет влияния неполярного углеводородного заместителя  $C_{15}H_{31-2n}$ . Удельное объемное сопротивление полученных ДСП ( $\rho_v$ ) (рис.4) равно-

мерно возрастает с увеличением содержания карданоло в смолах. Данный эффект можно объяснить усиливающимся влиянием неполярной группы C<sub>15</sub>H<sub>31-2n</sub>, обладающей диэлектрическими свойствами.

Таблица 1 - Свойства полученных ДСП

Наименование показателя	Норма по ГОСТ 13913-78	Величина для СФКФС со степенью замещения фенола на карданол, % масс.					
		СФКФС	СФКФС	СФКФС	СФКФС	СФКФС	СФКФС
		0%	-10, 10%	-20, 20%	-30, 30%	-40, 40%	-50, 50%
Предел прочности при скальвании по клеевому слою после кипячения в течение 1 часа, МПа	не менее 5,9	5,8	4,1	5,1	3,4	6,8	4,9
Водопоглощение за 24 ч, %	не более 10	5,9	7,1	7,6	7,0	5,8	7,7
Удельное объемное сопротивление, Ом·см 10 <sup>11</sup>	не менее 10 <sup>11</sup>	3,46	4,05	5,45	5,67	6,75	7,09
Электрическая прочность перпендикулярно слоям при толщине 3 мм, кВ/мм	не менее 25	43	43	44	44	43	54

В работе установлено, что ДСП с лучшими эксплуатационными характеристиками можно получить с использованием смолы СФКФС-40 с содержанием карданоло 40%. ДСП, полученный с использованием СФКФС-40, обладает следующими преимуществами по сравнению с ДСП, полученным с использованием лака ЛБС-1: повышенную прочность при разрыве слоев после кипячения в воде в течение 1 часа, в 2 раза более высокое удельное объемное сопротивление.

В пятой главе приведены результаты исследований по получению и изучению свойств бакелизированной фанеры со спирторастворимыми фенолкарданолформальдегидными смолами.

Для изучения влияния технологических факторов на свойства пятислойной бакелизированной фанеры был проведен трехфакторный эксперимент по композиционному плану Бокса - Уилсона с использованием смолы СФКФС-40.

Лабораторные образцы пятислойной бакелизированной фанеры получали из березового шпона толщиной 1,5 мм путем нанесения лака с расходом в соответствии с планом эксперимента, формированием пакета из 5 листов шпона с нанесенным связующим во взаимно перпендикулярном направлении с целью получения бакелизированной фанеры марки ФБС-А по ГОСТ 11539-83. Прессование пакета проводили в гидравлическом прессе при давлении 3,5 МПа, при температуре и времени в соответствии с планом эксперимента.

Выбор входных факторов и областей их изменения был основан на проведенных ранее исследованиях и литературных данных. Области изменения входных факторов представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Области изменения входных факторов

Номер, i	Входные факторы	Натуральные значения входных факторов (Z <sub>i</sub> ) при их следующих нормализованных значениях (x <sub>i</sub> )				
		x <sub>i</sub> = -1,215	x <sub>i</sub> = -1	x <sub>i</sub> = 0	x <sub>i</sub> = +1	x <sub>i</sub> = 1,215
1	Расход связующего на одну сторону шпона, г/м <sup>2</sup>	60	65,3	90	114,7	120
2	Температура горячего прессования, °С	130	132,7	145	157,3	160
3	Продолжительность прессования, мин.	8,0	8,7	12,0	15,3	16,0

За выходные параметры были взяты следующие свойства бакелизированной фанеры:

y<sub>1</sub> – предел прочности при скальвании по клеевому слою после кипячения в течение 1 ч (σ<sub>ск</sub>), МПа;

y<sub>2</sub> – предел прочности при изгибе (σ<sub>и</sub>), МПа;

y<sub>3</sub> – плотность, кг/м<sup>3</sup>;

y<sub>4</sub> – водопоглощение за 24 ч, % масс.;

y<sub>5</sub> – водопоглощение за 72 ч, % масс.;

y<sub>6</sub> – разбухание в воде за 24 ч, % отн.;

y<sub>7</sub> – разбухание в воде за 72 ч, % отн.;

Матрица плана с нормализованными значениями входных факторов и результаты эксперимента представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Матрица плана с нормализованными значениями входных факторов и результаты эксперимента

№ опыта	Входные факторы			Средние арифметические значения свойств бакелизированной фанеры						
	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	y <sub>1</sub> , МПа	y <sub>2</sub> , МПа	y <sub>3</sub> , кг/м <sup>3</sup>	y <sub>4</sub> , %	y <sub>5</sub> , %	y <sub>6</sub> , %	y <sub>7</sub> , %
1	1	1	1	3,66	110,7	1102	21,9	27,3	25,0	29,3
2	-1	1	-1	2,17	103,7	938	40,6	40,3	37,1	38,8
3	1	-1	-1	*	91,9	920	32,4	32,8	27,6	28,7
4	-1	-1	1	*	102,7	943	39,2	39,2	35,7	36,6
5	1	1	-1	3,51	117,7	936	27,2	31,1	21,3	22,5
6	-1	1	1	2,59	143,9	1257	30,3	30,9	40,9	44,3
7	1	-1	1	*	120,2	1070	27,7	30,4	28,3	29,0
8	-1	-1	-1	*	104,6	906	33,2	36,9	28,4	29,2
9	1,215	0	0	3,34	125,3	1253	18,2	25,7	29,0	33,9
10	-1,215	0	0	1,69	75,3	757	40,5	43,3	27,0	27,0
11	0	1,215	0	2,82	161,5	1298	17,9	22,8	30,6	34,8
12	0	-1,215	0	1,49	77,6	786	31,8	34,8	15,6	16,4
13	0	0	1,215	3,48	155,4	1291	21,8	25,9	34,8	39,7
14	0	0	-1,215	2,42	109,3	909	27,7	32,9	23,2	24,2
15	0	0	0	2,22	136,8	1131	27,9	30,1	33,5	34,4

\* - не измерялись, в виду низких прочностных характеристик (образцы разрушились в процессе кипячения)

Для получения экспериментально-статистических моделей свойств фанеры был проведен регрессионный анализ полученных результатов эксперимента (для показателя предел прочности при скалывании клеевомуслоупослекипячения вводе в течение 1 ч для 11 опытов). Экспериментально-статистические модели свойств фанеры представлялись в виде следующего полинома второй степени:

$$\hat{y} = b_0 + b_1 Z_1 + b_2 Z_2 + \dots + b_i Z_i + \dots + b_k Z_k + b_{12} Z_1 Z_2 + \dots + b_{i-1,i} Z_{i-1} Z_i + \dots + b_{k-1,k} Z_{k-1} Z_k + b_{11} Z_1^2 + \dots + b_{ii} Z_i^2 + \dots + b_{kk} Z_k^2,$$

где  $b_0$  – свободный член,  $b_1, b_2, \dots, b_k$  – коэффициенты, оценивающие влияние входных факторов;  $Z_1, Z_2, \dots, Z_k$  – натуральные значения входных факторов.

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 максимальным значением коэффициента детерминации ( $R^2$ ) не менее 0,7:

$$\hat{y}_1 = -10,09 + 0,0257 Z_1 + 0,0951 Z_2 - 0,0051 Z_1 Z_2 + 0,0357 Z_3^2 (R^2 = 0,95);$$

$$\hat{y}_2 = 0,8 Z_2 (R^2 = 0,96);$$

$$\hat{y}_3 = 106,0 - 1,324 Z_1 - 0,0053 Z_2 Z_3 + 0,00638 Z_1^2 (R^2 = 0,73);$$

$$\hat{y}_6 = 0,201 Z_2 (R^2 = 0,95);$$

$$\hat{y}_7 = 0,216 Z_2 (R^2 = 0,95);$$

Для каждой зависимости были рассчитаны стандартизованные регрессионные коэффициенты (Бета), позволяющие оценить относительный вклад каждой независимой переменной в предсказание свойств бакелизированной фанеры. Бета-коэффициенты представлены в таблице 4.

Таблица 4 - Стандартизованные Бета-коэффициенты для полученных уравнений регрессии

Независимые переменные	Бета-коэффициент для уравнений регрессии				
	$\hat{y}_1$	$\hat{y}_2$	$\hat{y}_3$	$\hat{y}_6$	$\hat{y}_7$
$Z_1$	0,70	-	-4,98	-	-
$Z_2$	1,15	0,98	-	0,98	0,98
$Z_2 Z_3$	-2,93	-	-0,40	-	-
$Z_1^2$	-	-	4,34	-	-
$Z_3^2$	3,14	-	-	-	-

Для трехфакторной нелинейной зависимости для  $\hat{y}_1$  следует, что на предел прочности при скалывании оказывают влияние расход связующего, время и температура горячего прессования, а также совместное действие данных факторов. Самое существенное влияние на это свойство бакелизированной фанеры оказывает время прессования (коэффициент  $\beta_3 = 3,14$ ). Графически зависимость  $\hat{y}_1$  от условий горячего прессования при постоянном расходе связующего на одну сторону шпона 120 г/м<sup>2</sup> приведена на рис. 5.

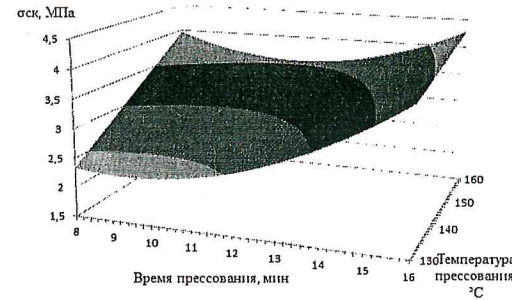


Рисунок 5 – Зависимость предела прочности при скалывании от температуры и продолжительности прессования

которое анализировалось симплексным методом для поиска максимума при следующих ограничениях других свойств бакелизированной фанеры:

прочность при изгибе, не менее 118 МПа;

плотность не более 1,2 кг/м<sup>3</sup>;

водопоглощение за 24 часа не более 23 %;

водопоглощение за 72 часа не более 27 %;

разбухание в воде за 24 часа не более 30 %;

разбухание в воде за 72 часа не более 33 %;

Результаты расчетов показали, что при условии выполнения ограничений максимальное значение прочности при скалывании по клеевому слою после кипячения в течение 1 часа достигается при следующих условиях:

расход связующего на одну сторону шпона 120 г/м<sup>2</sup>;

температура горячего прессования – 147,4 °C;

продолжительность горячего прессования – 15,9 минут;

При найденных рациональных значениях технологических факторов были получены образцы пятислойной бакелизированной фанеры. Значения ожидаемых по уравнениям регрессии и средние арифметические значения полученных фактических результатов, свойства пятислойной бакелизированной фанеры, полученной в типовых условиях с использованием промышленного образца смолы ЛБС-1 приведены в таблице 5.

Данные табл. 5 показывают удовлетворительное соответствие между расчетными и фактическими значениями показателей свойств бакелизированной фанеры (до 13 %).

Можно отметить, что при использовании связующего СФКФС-40 достигаются более высокие физико-механические свойства бакелизированной фанеры по сравнению с использованием традиционного связующего ЛБС-1. Более высокое значение предела прочности при скалывании, более низкое водопоглощение вероятно обусловлено гидрофобностью алкильного заместителя карданола, более высокая прочность при изгибе может быть объяснена пластифицирующим

Для поиска рациональных значений технологических факторов, обеспечивающих получение водостойкой пятислойной бакелизированной фанеры с показателями свойств, соответствующих современным российским требованиям, в качестве целевой функции было взято уравнение регрессии для  $y_1$  (предел прочности при скалывании клеевомуслоупослекипячения в течение 1 ч),

эффектом карданола, уменьшением плотности поперечных связей фенольного полимера при отверждении в процессе прессования.

На основании полученных результатов можно считать, что связующее СФКФС-40 представляет интерес для производства бакелизированной фанеры и его можно рекомендовать для проведения опытно-промышленных испытаний. Подана заявка № 2013156935 на изобретение «Способ получения бакелитовых лаков».

Таблица 5 - Показатели свойств бакелизированной фанеры

№	Показатель свойств	ЛБС-1		СФКФС-40		
		Норма	Факт. результат	Расчетное значение	Факт. результат	Расхождение, %
1	Предел прочности при скалывании по клеевому слою после кипячения в течение 1 ч ( $\sigma_{ск}$ ), МПа	$\geq 1,75$	3,03	4,10	4,37	7
2	Предел прочности при изгибе ( $\sigma_{и}$ ), МПа	$\geq 78,5$	107,0	118	133,5	13
3	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	$\leq 1200$	1160	1190	1200	1
4	Водопоглощение за 24 часа, %	-	27,7	22,4	20,5	-8
5	Водопоглощение за 72 часа, %	-	34,9	26,7	28,7	7
6	Разбухание в воде по толщине за 24 часа, %	-	34,1	29,6	26,4	-11
7	Разбухание в воде по толщине за 72 часа, %	-	38,0	31,8	30,8	-3

Опытно-промышленный синтез фенолкарданолформальдегидного бакелитового лака СФКФС-40 (промышленное наименование ЛБС-1(К)) был проведен в ОАО «Уралхимпласт». При выпуске опытно-промышленной партии смолы никаких особенностей протекания технологических процессов не наблюдалось.

Опытно-промышленные испытания полученной смолы были проведены в ООО «Тюменский фанерный завод» (г. Тюмень) на технологической линии с клеенонасыщающим оборудованием «Пролетарская свобода» и прессовым оборудованием «УЗТМ». Проведена опытно-промышленная выработка бакелизированной 10-слойной фанеры толщиной 12 мм марки ФБС<sub>1</sub>-А из лушеного березового шпона толщиной 1,5 мм с фенолкарданолформальдегидным бакелитовым лаком марки ЛБС-1 (К) по существующим на предприятии технологическим параметрам: расход смолы 90 г/м<sup>2</sup>, температура греющих плит горячего пресса 145 °С, максимальное давление при горячем прессовании 2,9 МПа, общая продолжительность горячего прессования - 49 минут. При выпуске опытно-промышленной партии фанеры никаких особенностей протекания технологических процессов не наблюдалось. Свойства бакелизированной фанеры опытно-промышленной партии представлены в табл. 6 и соответствуют ГОСТ 11539-83.

Таблица 6 - Свойства бакелизированной фанеры опытно-промышленной партии

№	Наименование показателя	Норма по ГОСТ 11539-83	Значение
1	Предел прочности при статическом изгибе вдоль волокон наружных слоев, МПа	не менее 88,0	101,3
2	Предел прочности при скалывании по клеевому слою после кипячения в воде в течение 1 ч, МПа	не менее 1,47	1,54
3	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	не более 1200	900

Показано, что при внедрении смолы ЛБС-1(К) достигается экономия в размере 2 659 руб./тонну по сравнению с традиционно выпускаемой смолой ЛБС-1. При выпуске смолы ЛБС-1(К) в объеме 120 тонн в ОАО «Уралхимпласт» достигается экономический эффект в размере 319 тыс. руб. в год.

Производители ДСП и бакелизированной фанеры с новой смолой ЛБС-1(К) могут снизить ущерб окружающей среде за счет снижения газовых выбросов фенола в воздух рабочей зоны и атмосферу по сравнению с лаком ЛБС-1 на 56,5%.

В целом следует считать, что спирторастворимая фенолкарданолформальдегидная смола марки ЛБС-1(К) может использоваться для производства бакелизированной фанеры на существующем оборудовании с обычными параметрами технологического процесса.

### ВЫВОДЫ

1. Получены новые спирторастворимые фенолкарданолформальдегидные смолы (СФКФС) с заменой синтетического фенола на карданол до 40%. Полученные смолы содержат в 2 раза меньше свободного фенола по сравнению с используемой в промышленности спирторастворимой фенолформальдегидной смолой – лаком ЛБС-1.
2. Методами ИК - и ЯМР<sup>13</sup>С – спектроскопии, гельпроникающей хроматографии определен химический состав новых смол и показано, что все полученные смолы являются *орто*-ориентированными, так как содержат исключительно *орто/орто* метиленовые группы, а их молекулярно-массовые характеристики зависят от содержания карданола в смолах.
3. Результаты изучения кинетики отверждения смол СФКФС в сравнении со лаком ЛБС-1 показали, что введение 20 и 30% карданола в состав спирторастворимого резольного фенолформальдегидного олигомера приводит к снижению эффективной энергии активации (E<sub>a</sub>) реакции отверждения смол на 15%.
4. Установлено, что с увеличением степени замещения фенола на карданол срок хранения смол СФКФС-20 и СФКФС-30, содержащих 20 и 30 % карданола, увеличивается в 2 раза по сравнению с немодифицированной смолой СФКФС.
5. Установлено, что с увеличением содержания карданола в СФКФС происходит возрастание удельного объемного сопротивления древесных слоистых пластиков ( $\rho_v$ ) в 1,9 раза. Предел прочности при скалывании по кле-



- вому слою и водопоглощение ДСП зависят не только от содержания карданола в связующем, но и от молекулярно-массового распределения полученных смол. ДСП, полученный с использованием в качестве связующего СФКФС-40 обладает необходимыми технологическими характеристиками для применения в электротехнике, машиностроении, строительстве.
- Установлены в форме уравнений регрессии закономерности влияния на некоторые свойства пятислойной бакелизированной фанеры (со смолой СФКФС-40) трех технологических факторов: продолжительности и температуры горячего прессования, расхода связующего. Найденные закономерности с высокой достоверностью позволяют прогнозировать изменение свойств бакелизированной фанеры при изменении значений технологических факторов.
  - Найдены рациональные значения технологических факторов, позволяющие получать водостойкую бакелизированную фанеру, удовлетворяющую требованиям ГОСТ 11539-83. Показано, что при использовании карданолсодержащего лакового связующего возможно получение бакелизированной фанеры, обладающей более высокими физико-механическими свойствами, по сравнению с бакелизированной фанерой, получаемой при использовании традиционного лака ЛБС-1.
  - Спирторастворимая фенолкарданолформальдегидная смола с 40 % -ным замещением фенола на карданол прошла успешные опытно-промышленные испытания в производстве бакелизированной фанеры в ООО «Тюменский фанерный завод» (г. Тюмень) и рекомендована для серийного использования. Газовые выбросы фенола в воздух рабочей зоны и атмосферу снизятся на 56,5% по сравнению с использованием лака ЛБС-1.
  - Показано, что при использовании смолы ЛБС-1(К) достигается экономия в размере 2 659 руб./тонну по сравнению с традиционно выпускаемой смолой ЛБС-1.

#### **ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В РАБОТАХ:**

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

- Трошин Д.П., Шишлов О.Ф., Баулина Н.С., Глухих В.В., Стоянов О.В. Влияние содержания карданола в спирторастворимых фенолкарданолформальдегидных смолах на изменение их свойств при хранении // Вестник Казанского технологического университета, 2013. - №17. - С.101-104
- Шишлов О.Ф., Трошин Д.П., Баулина Н.С., Глухих В.В., Стоянов О.В. Влияние технологических факторов на свойства бакелизированной фанеры с карданолсодержащим бакелитовым лаком // Вестник Казанского технологического университета, 2014. - Т. 17. - № 4. - С. 44-47.

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

- Н.С. Баулина, Д.П. Трошин, О.Ф. Шишлов, В.В. Глухих Исследование свойств бакелитового лака, изготовленного с использованием карданола, для

- производства бакелизированной фанеры / Баулина Н.С., Трошин Д.П., Шишлов О.Ф., Глухих В.В. // Международная научно-практическая конференция «Древесные плиты: теория и практика» 20 – 21 марта 2013 г. СПб: Издательство Политехнического университета, 2013. – 113с.
- Д.П. Трошин, О.Ф. Шишлов, Н.С. Баулина, В.В. Глухих Синтез фенолкарданолформальдегидных лаковых смол для производства древесных композиционных материалов / Трошин Д.П., Шишлов О.Ф., Баулина Н.С., Глухих В.В. // Леса России и хозяйство в них, 2013. - № 1 (44). – с. 145-147.
  - Д.П. Трошин, О.Ф. Шишлов, В.В. Глухих Влияние карданола на реакционную способность и срок хранения бакелитовых лаков / Трошин Д.П., Шишлов О.Ф., Глухих В.В. // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России: матер. X Всероссийской научно-технической конференции - Екатеринбург: Уральский государственный лесотехнический университет, 2014. – Ч. 2. - с. 234-236.
  - Д.П. Трошин, О.Ф. Шишлов, В.В. Глухих Влияние карданолсодержащих связующих на свойства древесного слоистого пластика и бакелизированной фанеры / Трошин Д.П., Шишлов О.Ф., Глухих В.В. // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы VI Всероссийской конференции. 22-24 апреля 2014 г. / под ред. Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. - Барнаул: издательство Алтайского университета, 2014. – с. 347-348.

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](mailto:bsovet@usfeu.ru)  
 Подписано в печать 17.07. 2014 г. Объем 1,0 п.л. Тираж 100. Заказ № 193  
 620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37.  
 Уральский государственный лесотехнический университет.  
 Отдел оперативной полиграфии.