

На правах рукописи



Шишлов Олег Федорович

ПОЛУЧЕНИЕ ДРЕВЕСНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
СО СВЯЗУЮЩИМИ НА ОСНОВЕ КАРДАНОЛА

05.21.03 – технология и оборудование химической
переработки биомассы дерева; химия древесины

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой
степени кандидата технических наук

Екатеринбург - 2010

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

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

Официальные оппоненты: доктор технических наук, доцент
Угрюмов Сергей Алексеевич;
кандидат технических наук, доцент
Пазникова Светлана Николаевна.


Ведущая организация: ГОУ ВПО «Сибирский государственный
технологический университет».

Защита состоится 2 декабря 2010 года в 12 часов, на заседании диссертационного совета Д. 212.281.02 при ГОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет», 620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, зал заседаний – аудитория 401.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет».

Автореферат разослан 27 октября 2010 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук, доцент



Кузубина Н.В.

Актуальность темы исследования. В Стратегии развития лесного комплекса Российской Федерации на период до 2020 года отмечается, что приоритетным направлением является «...развитие мощностей по глубокой механической, химической и энергетической переработке древесины».

Древесные композиционные материалы (фанера, древесностружечные плиты и другие) широко применяются в мире в жилищном и промышленном строительстве, производстве мебели. Для получения водо- и атмосферостойких материалов строительного назначения используют фенолформальдегидные смолы (ФФС). Известные недостатки ФФС (невысокая скорость отверждения, выделения токсичных фенола и формальдегида) обычно уменьшают совершенствованием технологии синтеза смол и их химической модификацией. Более радикальным способом снижения токсичности ФФС является замена при их получении синтетического фенола на фенолсодержащие мономеры растительного происхождения.

В последнее время в ряде стран Азии и Бразилии организовано промышленное производство фенола природного происхождения – карданола, представляющего собой фенол, содержащий в м-положении ненасыщенный линейный C_{15} алкильный заместитель. Конкретная научно-техническая и патентная информация о получении карданолсодержащих связующих для производства фанеры и древесностружечных плит (ДСтП) не найдена.

Цель и задачи работы. Основной целью данной работы является получение новых водостойких и экологически безопасных древесностружечных плит и фанеры со связующими на основе карданола.

В связи с этим были определены следующие задачи:

- исследование процессов синтеза и изучение физико-химических свойств фенолкарданолформальдегидных смол;
- исследование закономерностей влияния частичной замены фенола на карданол в фенолкарданолформальдегидных смолах на их свойства и свойства полученных на их основе древесностружечных плит и фанеры;
- определение и исследование закономерностей влияния технологических факторов синтеза фенолкарданолформальдегидных смол на их свойства и свойства древесных композитов;
- изучения закономерностей влияния отвердителей на свойства связующих на основе фенолкарданолформальдегидных смол и свойства древесных композитов;
- опытно-промышленная проверка результатов исследований при получении фенолкарданолформальдегидных смол и древесных композитов.

Научная новизна работы:

- изучены процессы и закономерности синтеза и изменения свойств фенолкарданолформальдегидных смол в зависимости от значений технологических факторов их получения;
- методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучены процессы, кинетика и закономерности отверждения фенолкарданол-

формальдегидных смол и их смесей с отвердителями (карбонатом калия и пероксидом водорода);

- определены технологические свойства и закономерности их изменения при хранении фенолкарданолформальдегидных смол;
- изучены закономерности влияния химического состава связующих на основе фенолкарданолформальдегидных смол на свойства древесностружечных плит и фанеры.

Практическая значимость:

- показана практическая возможность получения древесностружечных плит и фанеры с фенолформальдегидными связующими, в которых синтетический фенол замещен до 20 % масс. на карданол;
- найдены закономерности для принятия научно обоснованных технологических решений при производстве древесностружечных плит и фанеры со связующими на основе фенолкарданолформальдегидных смол;
- определены технологические параметры для производства водостойких нетоксичных древесностружечных плит со связующими на основе фенолкарданолформальдегидных смол;
- определены технологические параметры для производства водостойкой нетоксичной фанеры со связующими на основе фенолкарданолформальдегидных смол;
- разработана технологическая инструкция для производства фенолкарданолформальдегидных смол СФЖ-3014К на ОАО «Уралхимпласт»;
- выпущены опытно-промышленные партии водостойкой фанеры со смолой СФЖ-3014К-Ф, удовлетворяющей требованиям европейских стандартов.

На защиту выносятся:

- закономерности синтеза и изменений свойств фенолкарданолформальдегидных смол в зависимости от значений технологических факторов их получения;
- кинетика и закономерности отверждения фенолкарданолформальдегидных смол и их смесей с отвердителями (карбонатом калия и пероксидом водорода);
- закономерности влияния химического состава связующих на основе карданола на свойства древесностружечных плит;
- закономерности влияния химического состава фенолкарданолформальдегидных смол на свойства фанеры.

Апробация работы

Результаты работы доложены и обсуждены на международной научно-технической конференции «Социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса в рамках концепции 2020 (Екатеринбург, 2009), 12-ой Международной научно-практической конференции «Древесные плиты: теория и практика» (Санкт-Петербург, 2009), международной научно-практической конференции «Состояние и перспективы производства древесных плит» (Балабаново, 2010).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 2 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК, и 5 научных работ.

Объем работы

Диссертация изложена на 135 страницах машинописного текста, содержит 29 таблиц и 33 рисунка. Работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка наименований библиографических источников, включающего 105 ссылок на отечественные и зарубежные работы, и 6 приложений на 11 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 связующих для древесных композитов на основе лигнин-, таннинсодержащих продуктов, 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 химических 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 жидких резольных фенолкарданолформальдегидных смол, предназначенных для получения водостойких древесностружечных плит и фанеры.

В работе было решено исследовать получение фенолкарданолформальдегидных смол (соотношение фенол:карданол = 90:10) in-situ при непрерывном контроле химического состава реакционной массы методом ИК-спектроскопии и процессов тепловыделения. Синтез фенолкарданолформальдегидной смолы (ФКФС) проводился в стеклянном реакторе, соединенном с реакционным калориметром RC 1 Mettler Toledo и снабженным алмазосодержащим датчиком Discpr ATR с технологией волоконного зонда для записи ИК-спектров на приборе ReactIR 4000 Mettler Toledo с преобразованием Фурье. Для контроля синтеза ФКФС были выбраны полосы поглощения в ИК-спектрах в области 650-1650 см⁻¹ начальных, промежуточных и конечных продуктов реакции фенолов с формальдегидом, которые были интерпретированы по литературным данным.

Непрерывный контроль pH реакционной массы и выделяющегося тепла показал следующее (рис. 1). Максимум выделения тепла наблюдается через 3,5 мин после начала дозирования щелочи. Суммарное выделение тепла при добав-

лении первой порции гидроксида натрия (ΔH_1) составило 349 кДж/кг реакционной массы.

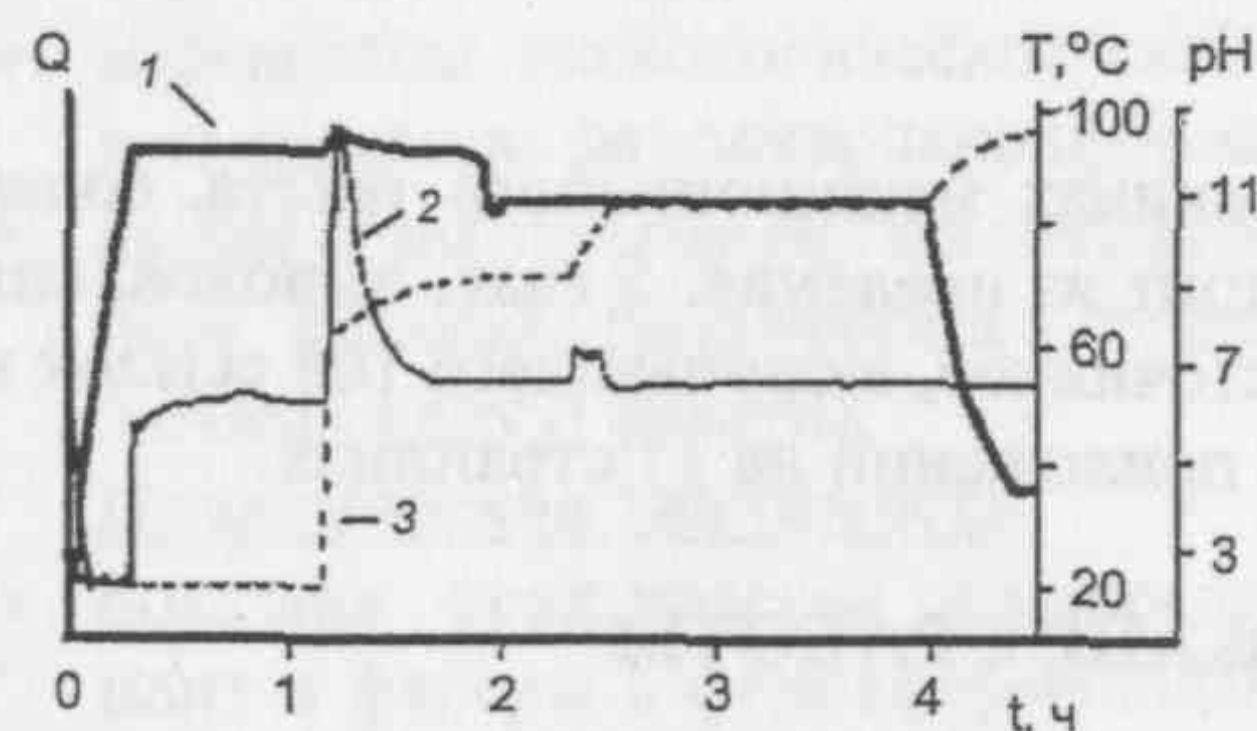


Рисунок 1 - Изменения параметров от времени синтеза ФКС (t): температура (1) и pH (3) реакционной массы; выделение тепла, Q (2)

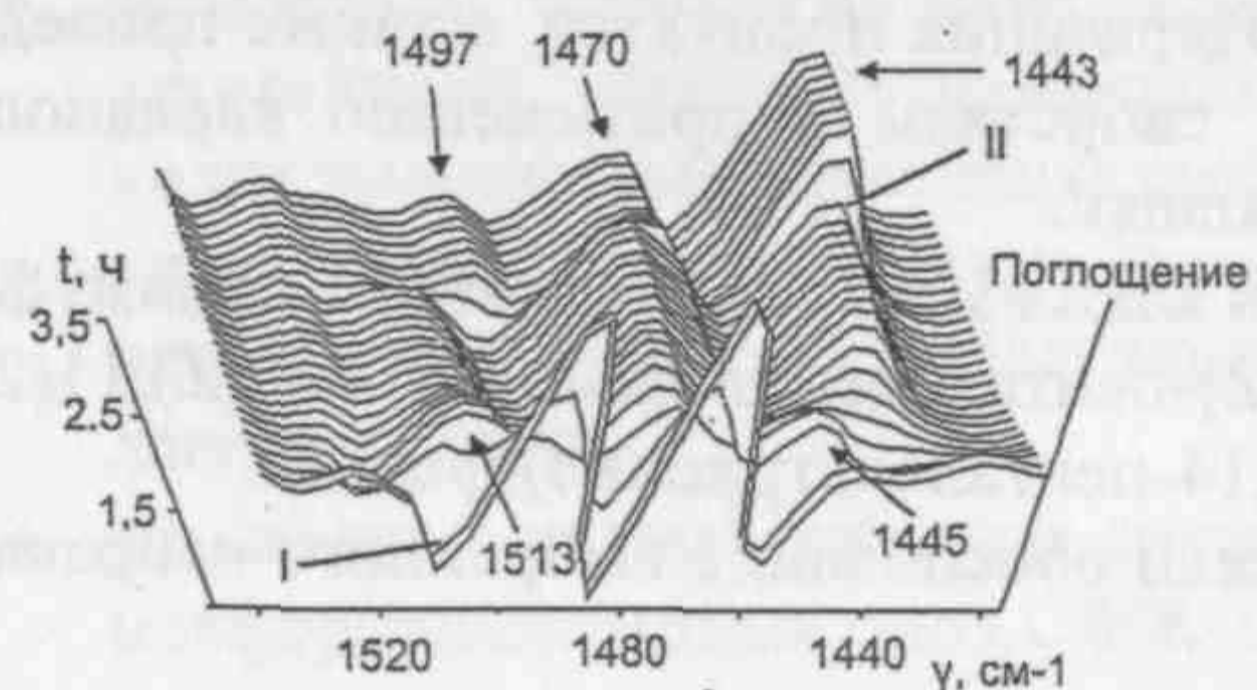


Рисунок 2 - Изменения ИК-спектров реакционной массы во время синтеза (t): I и II — соответственно начало дозирования первой и второй порции щелочи

связанных с метиленовой группировкой в области 1443 см⁻¹. Полученные по данным ИК-спектроскопии кинетические кривые приведены на рисунке 3.

По методике синтеза резольной фенолформальдегидной смолы марки СФЖ-3014 при замене фенола на карданол в количестве 10 % масс. была получена фенолкарданолформальдегидная смола, условно названная СФЖ-3014К для изучения кинетики процессов отверждения методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Для сравнения были взяты промышленный и лабораторный (смола СФЖ-3014л) образцы смолы марки СФЖ-3014. Для кинетических исследований процессов отверждения смол на кривых ДСК была выбрана температурная область 90-190 °С, как наиболее реальная для процессов горячего прессования при производстве древесностружечных плит и фанеры.

По наилучшей кинетической модели были выполнены расчеты для степени превращения ФФС при их отверждении (α): общий порядок реакций (n), эффективная энергия активации (E), предэкспоненциальный множитель (A , с⁻¹), время достижения $\alpha = 50\%$ в изотермических условиях при 100 °С (τ_{50} , мин.).

При загрузке второй порции гидроксида натрия максимум выделения тепла наблюдается через 3,5 мин после начала дозирования второй порции щелочи (рис. 1).

Выделение тепла при добавлении второй порции щелочи (ΔH_2) составило 50 кДж/кг, то есть в 7 раз меньше по сравнению с добавлением первой порции щелочи. Суммарное выделение тепла при синтезе достигает величины 399 кДж/кг.

Динамическое изменение состава реакционной массы в ходе синтеза ФКФС по данным ИК-спектроскопии приведено на рисунке 2. Изменение концентрации мономеров в ходе реакции оценивали по высоте пика в области 1595 см⁻¹ (для фенолов) и 915 см⁻¹ (для формальдегида). Концентрацию метилольных групп в производных фенолов определяли по высоте пика в области 1513 см⁻¹ а концентрацию ароматических колец фенолов,

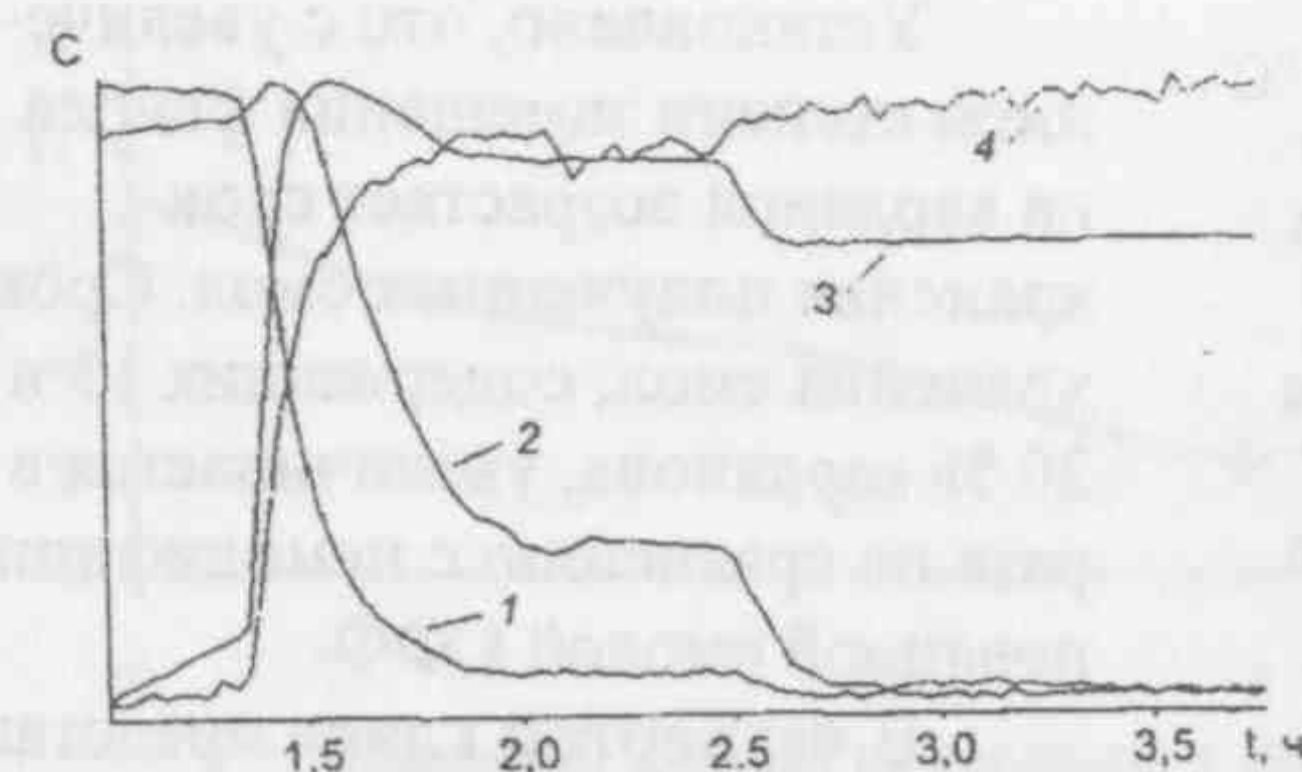


Рисунок 3 - Изменение содержания (C) в реакционной массе мономеров, полупродуктов и олигомеров: 1 — фенолы; 2 — формальдегид; 3 — метилольные производные фенолов; 4 — олигомер

торные образцы смол с различной степенью замещения фенола на карданол (0; 5; 10; 15 и 20 % мас.) и исследованы их свойства. Результаты расчетов τ_{50} для ФС с различной степенью замещения фенола на карданол показали, что при температуре отверждения 100 °С смола с 10 %-ной степенью замещения фенола на карданол (ФКФС-10) обладает наибольшей скоростью отверждения. На основании полученных данных отверждения смолы ФКФС-10 для кинетической модели одноступенчатой реакции n -ого порядка были выполнены расчеты степени превращения α (без учета влияния древесного наполнителя) при динамическом изменении температуры в реальных условиях горячего прессования древесностружечных брикетов (ДСтБ) в многоэтажных прессах на непроницаемых металлических поддонах. Результаты расчетов представлены на рисунке 4.

В работе методом ДСК была изучена кинетика отверждения ФКФС-10 и смолы, не содержащей карданола (СФФ) с добавкой 1 % поташа в виде 30 %-ного водного раствора. Полученные данные показали, что добавка 1 % поташа к смоле СФФ почти в два раза увеличивает скорость отверждения связующего, а для смолы ФКФС-10 скорость её отверждения в присутствии поташа замедляется.

Методом ДСК была изучена кинетика отверждения ФКФС-10 с добавкой 1 — 5 % пероксида водорода в виде 30 %-ного водного раствора. Результаты исследований показали, что пероксид водорода, в отличие от поташа, ускоряет процессы отверждения смолы ФКФС-10 пропорционально содержанию H₂O₂ в связующем. При температуре 100 °С значение τ_{50} для связующего с 5 % H₂O₂ почти в 3 раза меньше по сравнению со связующим без отвердителя. Данная тенденция наблюдается и при более высоких температурах отверждения, например, при 180 °С.

В работе было изучено влияние времени хранения фенолкарданолформальдегидных смол на их технологические свойства.

Смола СФЖ-3014К по времени достижения 50 %-ной степени превращения имеет более высокую скорость отверждения по сравнению со смолами СФЖ-3014л и СФЖ-3014 в исследованной области температур. Повышенную скорость отверждения смолы СФЖ-3014К можно объяснить влиянием C₁₅ алкильного заместителя в м-положении к фенольному гидроксилу.

Для уточнения возможностей замены синтетического фенола на карданол при синтезе фенольных смол (ФС) были получены лабора-

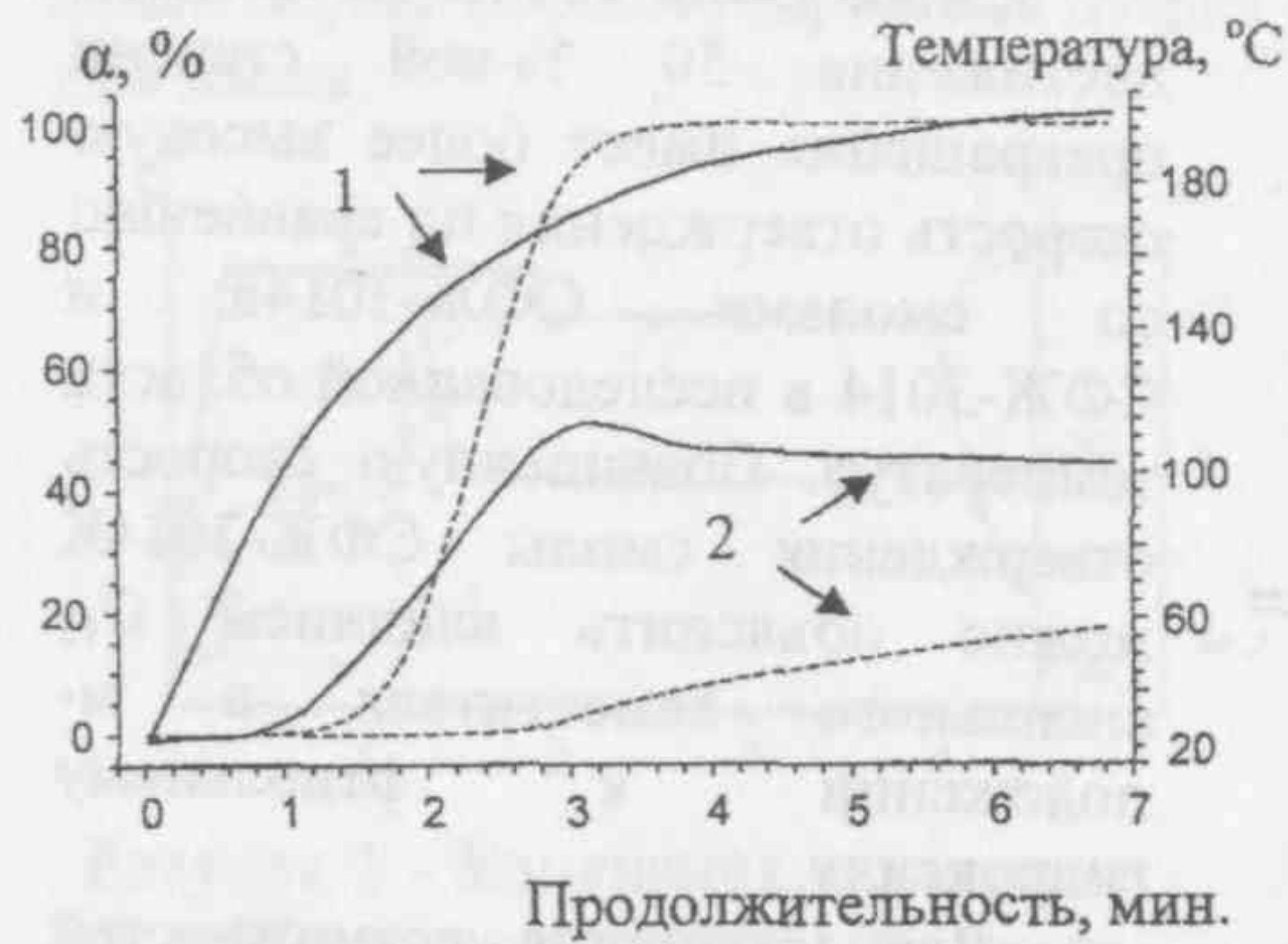


Рисунок 4 - Степень превращения смолы ФКФС-10 (---) и температуры в слоях ДСтБ (—) в зависимости от продолжительности горячего прессования: 1 — наружный слой; 2 — внутренний слой.

Установлено, что с увеличением степени замещения фенола на карданол возрастает срок хранения полученных смол. Срок хранения смол, содержащих 15 и 20 % карданола, увеличивается в 2 раза по сравнению с немодифицированной смолой СФФ.

В четвертой главе представлены результаты исследований по получению и изучению свойств древесностружечных плит с фенолкарданолформальдегидными смолами (ФКФС). Были получены лабораторные образцы однослойных ДСтП толщиной 16 мм с плотностью 750 кг/м^3 при расходе ФКФС с различным содержанием

карданола без отвердителей в количестве 12 % массы абсолютно сухой смолы от массы абсолютно сухой стружки из смеси хвойных и лиственных пород. При этом использовали традиционные для фенолформальдегидных смол режимы горячего прессования плит: температура греющих плит пресса $180\text{-}190 \text{ }^\circ\text{C}$, общая продолжительность горячего прессования 8 мин., максимальное давление двухступенчатого горячего прессования и продолжительность выдержки при максимальном давлении соответственно 2,5 МПа и 2 мин.

Результаты измерений показателей свойств ДСтП показали, что замещение в ФКФС фенола на карданол в исследованной области не приводит к ухудшению прочности плит при статическом изгибе. При этом с учетом ошибок измерений с вероятностью 0,95 можно считать, что данный показатель свойств плит не зависит от наличия карданола в составе ФКФС. Прочность ДСтП при разрыве перпендикулярно к пласти плиты заметно возрастает при введении в состав смол не менее 5 % масс. карданола. По показателю разбухания в воде по толщине за 2 ч (рис. 5) полученные ДСтП по ГОСТ 10632-2007 соответствуют плитам повышенной водостойкости марки П-А. При этом с вероятностью 0,95 следует, что при степени замещения в ФКФС фенола на карданол 10 % и более этот показатель улучшается на 30 %. Значение показателя разбухания полученных ДСтП в воде по толщине за 24 ч, измеренного по европейскому стандарту EN 317, статистически достоверно улучшается (на 15 %) только при использовании ФКФС с 10 %-ным замещением фенола на карданол (ФКФС-10). При длительной выдержке в воде до 168 ч (7 суток) ДСтП сохраняют свою водостойкость, и влияние степени замещения фенола на карданол в ФКФС при этом не изменяется.

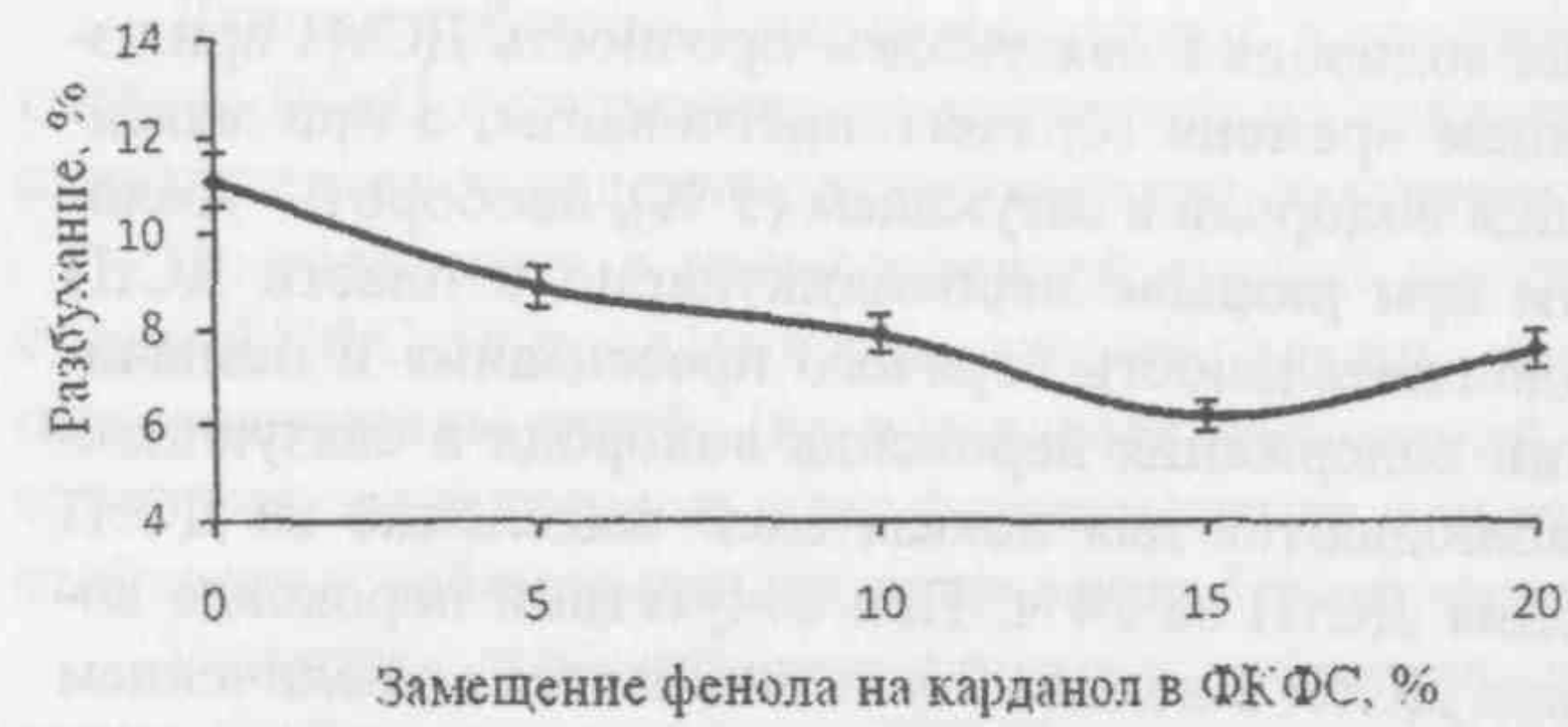


Рисунок 5 - Разбухание ДСтП в воде за 2 ч

Установлено, что введение в связующее карбоната калия в количестве 1 % от массы ФКФС не приводит к улучшению водостойкости однослойных ДСтП, а введение парафиновой эмульсии в состав ДСтП с ФКФС-10 приводит к улучшению показателей

водостойкости плит (разбухания в воде и водопоглощения за 2 и 24 ч) на 15-47 %, при незначительном снижении прочности плит при статическом изгибе.

Для изучения возможности получения трехслойных ДСтП с фенолкарданолформальдегидной смолой ФКФС-10 с более низким расходом смолы, по сравнению с полученными однослойными плитами, с использованием в качестве отвердителя пероксида водорода, в работе был проведен полный двухфакторный эксперимент по трехуровневому плану Бокса типа 3^2 .

Выбор входных факторов и областей их изменения был основан на литературных данных и результатах предварительных исследований.

Входные факторы изменялись в следующих областях: общая продолжительность горячего прессования, мин. (Z_1) — от 6 до 10; содержание пероксида водорода в связующем внутреннего слоя ДСтП, % от массы смолы по сухим веществам (Z_2) — от 0 до 5. За выходные параметры были взяты следующие свойства ДСтП: прочность при изгибе (y_1); выделение формальдегида по методу WKI (y_2); разбухание по толщине за 2 ч (y_3); водопоглощение за 2 ч (y_4); разбухание по толщине за 24 ч (y_5); водопоглощение за 24 ч (y_6); прочность при разрыве перпендикулярно к пласти плиты (y_7).

Экспериментально-статистические модели объектов представлялись в виде полинома второй степени с нелинейными эффектами факторов:

$$y_i = b_0^{(i)} + b_1^{(i)} Z_1 + b_2^{(i)} Z_2 + b_{12}^{(i)} Z_1 Z_2 + b_{11}^{(i)} Z_1^2 + b_{22}^{(i)} Z_2^2,$$

где y_i — свойство ДСтП; Z_1 и Z_2 — натуральные значения входных факторов; b_0 , b_1 , b_2 — линейные коэффициенты влияния входных факторов; b_{12} — коэффициенты взаимодействия входных факторов; b_{11} , b_{22} — квадратичные коэффициенты влияния входных факторов.

В результате проведения регрессионного анализа были получены уравнения регрессии, описывающие полученные экспериментальные данные с доверительной вероятностью P от 0,812 до 0,999.

Анализ полученных уравнений регрессии показал, например, что влияние содержания пероксида водорода в связующем на прочность ДСтП при изгибе имеет нелинейный характер с точкой максимума. При этом максимум прочности плит смещается в сторону большего содержания пероксида водорода в связующем с увеличением продолжительности горячего прессования. Влияние продолжительности горячего прессования имеет разнонаправленный характер.

Так, при отсутствии пероксида водорода в связующем прочность ДСтП при изгибе уменьшается с увеличением времени горячего прессования, а при максимальной концентрации перекиси водорода в связующем (5 %), наоборот – увеличивается. Значения прочности при разрыве перпендикулярно к пласти ДСтП увеличиваются с ростом продолжительности горячего прессования и незначительно падают при увеличении содержания пероксида водорода в связующем. Такие же закономерности наблюдаются для показателей выделения из ДСтП формальдегида, водопоглощения ДСтП за 24 ч. При отсутствии пероксида водорода в связующем разбухание ДСтП в воде за 2 ч уменьшается с увеличением времени горячего прессования, а при максимальной концентрации пероксида водорода в связующем (5 %), наоборот – увеличивается.

По найденным уравнениям регрессии симплексным методом был проведен поиск рациональных значений технологических факторов получения ДСтП. В качестве целевой функции для оптимизации было выбрано уравнение регрессии для разбухания по толщине ДСтП за 2 ч (y_3). Осуществлялся поиск минимального значения целевой функции при следующих ограничениях: прочность при изгибе не менее 14 МПа; выделение формальдегида не более 10 мг/100г; содержание пероксида водорода в связующем не более 5%.

Результаты расчетов показали, что рациональными значениями технологических факторов являются: время выдержки в горячем прессе 5,88 минут; содержание перекиси водорода в связующем 5 %. Рассчитанные по уравнениям регрессии свойства ДСтП и фактические свойства плит, полученных экспериментально при найденных рациональных значениях входных факторов приведены в таблице 1. Также в этой таблице для сравнения приведены свойства трёхслойных плит, полученных в аналогичных условиях с промышленным образцом смолы СФЖ-3014, применяемой для производства водостойких ДСтП.

Таблица 1 - Расчетные и фактические значения свойств трёхслойных ДСтП с ФФС

Показатель свойств плит	СФЖ-3014		ФКФС-10 без H ₂ O ₂		ФКФС-10 с H ₂ O ₂	
	без H ₂ O ₂	с H ₂ O ₂	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент
Прочность при статическом изгибе, МПа	28,3	27,2	20,4	20,9	16,1	14,4
Прочность при разрыве перпендикулярно к пласти, МПа	0,16	0,16	0,09	0,10	0,11	0,29
Выделение формальдегида, мг/100г	6,6	9,8	4,7	3,9	1,5	0,0
Разбухание по толщине за 2 ч. %	30	22	39	40	20	20
Разбухание по толщине за 24 ч. %	33	25	38	42	32	33
Водопоглощение за 24 ч., %	82	60	76	98	13	15

Данные таблицы 1 свидетельствуют о хорошем совпадении фактических свойств ДСтП с полученными расчетами по найденным уравнениям регрессии, следовательно, о надежности применения полученных уравнений регрессии.

По сравнению с промышленной смолой марки СФЖ-3014 использование смолы ФКФС-10 приводит к заметному падению прочности трёхслойных ДСтП при статическом изгибе (но в пределах требований ГОСТ 7.32-2007 и EN 312), снижению выделения из плит формальдегида и улучшению показателя их водостойкости (особенно при использовании 5 % перекиси водорода).

Учитывая литературные данные и вышеприведенные результаты исследования свойств однослойных ДСтП с расходом ФКФС 12 %, можно предположить, что дальнейшее улучшение водостойкости плит, удовлетворяющее всем требованиям EN 312 к плитам марки P5 и P7 возможно при увеличении расхода смол и повышении температуры горячего прессования.



Рисунок 6 - Прочность ДСтП с ФКФС при разрыве перпендикулярно к пласти

ДСтП с расходом ФКФС 12 % для них были измерены значения прочности при растяжении перпендикулярно к пласти после кипячения плит в воде в течение 2 ч (рис. 6). Данные рис. 6 показывают, что при использовании при получении ДСтП фенолформальдегидной смолы без карданола (смола СФФ) плиты после кипячения почти в 2 раза теряют свою прочность при разрыве перпендикулярно к пласти.

При использовании для ДСтП в качестве связующего ФКФС этот показатель плит после кипячения меняется незначительно. По показателю атмосферостойкости ДСтП, полученные с ФКФС, по европейским нормам относятся к особо прочным влагостойким плитам марки P7.

Таким образом, можно считать, что связующие на основе ФКФС без отвердителей и с 5 % пероксида водорода могут представлять интерес для производства водостойких нетоксичных ДСтП и их можно рекомендовать для опытно-промышленной проверки.

В пятой главе приведены результаты исследований по получению и изучению свойств фанеры с фенолкарданолформальдегидными смолами.

В Европейском стандарте EN 312, в отличие от ГОСТ 10632-2007, предусматриваются ускоренные испытания ДСтП в условиях, имитирующих многолетние погодноклиматические воздействия на плиты, эксплуатируемые на открытом воздухе. С целью оценки по экспресс-методике атмосферостойкости полученных однослойных

С целью определения закономерностей влияния технологических факторов на свойства фенолкарданолформальдегидных смол, предназначенных для получения фанеры, в работе был проведен многофакторный эксперимент по плану Плакета-Бермана.

Синтез проводили по методике получения смолы СФЖ 3014. С полученными образцами смол получали трехслойную фанеру из березового шпона толщиной 1 мм при расходе смол 130 г/м², температуре горячего прессования 150 °С, максимальном давлении 2,0 МПа, времени выдержки при максимальном давлении 9 мин. Выбранные области изменения входных факторов представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Области изменения входных факторов

Название фактора	Натуральное значение фактора, Z_i	Натуральное значение фактора, Z_i , соответствующее кодированному	
		$x_i = -1$ (min)	$x_i = +1$ (max)
Мольное отношение карданола к фенолу, моль/моль	Z_1	0	0,0348
Мольное отношение формальдегида к фенолам, моль/моль	Z_2	1,567	2,507
Мольное отношение гидроксида натрия к фенолам, моль/моль	Z_3	0,470	0,799
Максимальная температура синтеза, °С	Z_4	80	95
Содержание воды в реакционной массе, % масс.	Z_5	45	55

За выходные параметры были взяты следующие свойства смол и фанеры: условная вязкость смол по ВЗ-246 с соплом диаметром 4 мм, с (y_1); вязкость смол по Брукфильду, мПа·с; (y_2); содержание свободного фенола в смоле, % мас. (y_3); содержание свободного формальдегида в смоле, % мас. (y_4); прочность при скалывании фанеры в сухом состоянии, МПа (y_5); прочность при скалывании фанеры после ее кипячения в воде 1 ч, МПа (y_6).

Экспериментально-статистические модели объектов представлялись в виде следующего полинома первой степени:

$$\hat{y}_j = b_0^j + b_1^j \cdot Z_1 + b_2^j \cdot Z_2 + \dots + b_i^j \cdot Z_i + \dots + b_k^j \cdot Z_k,$$

где b_0 – свободный член, $b_1, b_2, \dots, b_i, \dots, b_k$ – линейные коэффициенты уравнения регрессии, оценивающие влияние входных факторов Z_i .

По результатам эксперимента многофакторным регрессионным анализом были получены линейные уравнения регрессии, описывающие экспериментальные данные с вероятностью от 0,69 до 0,99.

Учитывая разнонаправленность влияния технологических факторов синтеза смол с частичной заменой фенола на карданол в исследованной области изменения факторов был проведен поиск максимума целевой функции (уравнение регрессии для прочности фанеры при скалывании при кипячении в воде 1 ч) при следующих ограничениях: вязкость смолы по ВЗ-246 (y_1), с, не более – 70; содержание в смоле свободного фенола (y_3), %, не более – 0,5; содержание в смоле свободного формальдегида (y_4), %, не более – 0,1; прочность при скалывании фанеры в сухом состоянии (y_5), МПа, не менее – 2.

Симплексным методом были рассчитаны рациональные значения технологических факторов получения смолы (условно названной ФКФС-10Ф) при мольном отношении карданола к фенолу равном 0,0348 (10 %-ное замещение синтетического фенола на карданол). Выбор смолы с 10 %-ным замещением фенола на карданол был обусловлен результатами скорости отверждения ФКФС.

В найденных рациональных условиях был проведен синтез лабораторного образца смолы ФКФС-10Ф, а также лабораторного образца смолы СФЖ-3014Ф. Свойства полученных смол и полученных с ними образцов трёхслойной фанеры из берёзового шпона представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Расчетные и экспериментальные значения свойств смол и трёхслойной фанеры

Показатели свойств	СФЖ-3014Ф	Значения свойств смол	
		ФКФС-10Ф	
		экспериментальные	расчетные
Условная вязкость по ВЗ-246 (сопло диаметром 4 мм), с	52	53	66
Динамическая вязкость, мПа·с	360	279	540
Массовая доля свободного фенола, %	0,01	0,54	0,50
Массовая доля свободного формальдегида, %	0,18	0,16	0,10
Прочность при скалывании клеевого слоя фанеры в сухом состоянии, МПа	4,9	4,3	4,0
Прочность при скалывании клеевого слоя фанеры после кипячения в воде в течение 1 ч, МПа	3,2	2,8	2,4

Данные табл. 3 показывают, что достаточно существенные различия наблюдаются между расчетными и экспериментальными значениями вязкости смолы ФКФС-10Ф, что требует уточнения математических моделей для данных показателей. В целом смола ФКФС-10Ф по большинству показателей незначительно уступила смоле СФЖ-3014Ф, что даёт предпосылки для синтеза ФКФС, удовлетворяющих требованиям для производства водостойкой фанеры.

С целью снижения содержания свободного фенола в смоле и обеспечения более безопасного протекания процесса в производственных условиях была

разработана технология синтеза смолы СФЖ-3014К-Ф, отличающаяся от технологии синтеза смолы ФКФС-10Ф увеличенным мольным соотношением фенолы : формальдегид = 1 : 2,19 вместо 1 : 1,92 и измененным порядком ввода реагентов – формалин порционно дозируется в смесь фенола, карданола и раствора гидроксида натрия. По разработанной технологии были выпущены три опытно-промышленные партии смолы СФЖ-3014К-Ф в количестве 17,3 тонн. Содержание свободного фенола в этих партиях находилось в диапазоне 0,08 – 0,10 %. Опытно-промышленные партии смолы были испытаны на ЗАО «Фанком» (п. Верхняя Синячиха) на технологической линии с японским клеенаносящим и прессовым оборудованием KITAGAWA при производстве фанеры из шпона хвойных пород (15 мм, 9 слоев), березового шпона (18 мм, 13 слоев и 6 мм, 5 слоев) и осинового шпона (8 мм, 7 слоев). Вся полученная фанера соответствует требованиям ГОСТ 3916.1-96 и европейского стандарта EN-13986:2004 для фанеры повышенной водостойкости для наружного и внутреннего использования.

В целом следует считать, что фенолкарданолформальдегидная смола марки СФЖ-3014К-Ф может использоваться для производства экологически безопасной фанеры повышенной водостойкости для наружного и внутреннего использования на существующем оборудовании с обычными параметрами технологического процесса.

ВЫВОДЫ

1. Методами калориметрии и инфракрасной спектроскопии с Фурье преобразованием в режиме реального времени изучен процесс синтеза жидкой фенолокранолформальдегидной смолы резольного типа (ФКФС). Получены и исследованы свойства ФКФС при замене в синтезе фенола на карданол до 20 % масс.

2. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучена кинетика отверждения связующих на основе фенолкарданолформальдегидных смол в сравнении с фенолформальдегидными смолами. Проведенные расчеты показали, что введение карданола в состав резольного фенолформальдегидного олигомера может приводить к ускорению процессов отверждения. На основании кинетических расчетов определено значительное различие в степенях превращения фенолкарданолформальдегидной и фенолформальдегидных смол в наружных и внутренних слоях древесностружечных плит.

3. Показано, что с увеличением степени замещения фенола на карданол возрастает срок хранения полученных фенольных смол. Срок хранения смол, содержащих 15 и 20 % карданола, увеличивается в 2 раза по сравнению с немодифицированной фенолформальдегидной смолой.

4. Установлено, что присутствие в связующем 1 % масс. карбоната калия приводит к замедлению процессов отверждения ФКФС, а ускоряет эти процессы пероксид водорода пропорционально его содержанию в связующем до 5 % масс.

5. Лабораторные исследования подтвердили возможность частичной замены синтетического фенола карданолом при синтезе смол типа СФЖ-3014 и по комплексу свойств показали пригодность фенолкарданолформальдегидных смол для изготовления древесностружечных плит и фанеры.

6. Изучено влияние степени замещения фенола на карданол (до 20 % масс.) при синтезе фенолкарданолформальдегидных смол на свойства ДСтП. Установлено, что замещение в ФКФС фенола на карданол в количестве 10 % масс. приводит к заметному улучшению показателей разбухания ДСтП в воде за 2 и 24 ч. Этот эффект сохраняется и при более длительных испытаниях (до 7 суток).

7. Исследовано влияние на свойства ДСтП добавок к ФКФС отвердителей (карбоната калия и пероксида водорода) и парафиновой эмульсии. Установлено, что введение в связующее на основе ФКФС 1 % карбоната калия (по сухим веществам) не приводит к улучшению свойств плит. Нанесение на древесную стружку парафиновой эмульсии в количестве 1 % (по сухим веществам) улучшает показатели водостойкости трехслойных ДСтП с ФКФС на 15-47 %.

8. Установлены в форме уравнений регрессии закономерности влияния на некоторые свойства трехслойных ДСтП со связующим на основе ФКФС двух технологических факторов: продолжительности горячего прессования и содержания пероксида водорода в связующем внутреннего слоя плит. Найденные закономерности с высокой достоверностью позволяют прогнозировать изменения свойств ДСтП при изменении значений технологических факторов.

9. Рассчитаны и подтверждены экспериментом рациональные значения технологических факторов получения трёхслойных ДСтП класса эмиссии формальдегида Е1 с наилучшими физико-механическими свойствами.

10. Разработана промышленная технология, технологическая инструкция синтеза фенолкарданолформальдегидной смолы марки СФЖ-3014К-Ф, выпущены опытные партии смолы в количестве 17,3 тонн.

11. Проведены опытно-промышленные испытания смолы СФЖ-3014К-Ф для производства фанеры с листовым и хвойным шпоном на ЗАО «Фанком». Вся полученная фанера соответствовала требованиям ГОСТ 3916.1-96 и европейского стандарта EN-13986:2004 для фанеры повышенной водостойкости для наружного и внутреннего использования.

12. При внедрении смолы СФЖ-3014К-Ф достигается экономический эффект в размере 420 руб. /тн по сравнению с серийно выпускаемой смолой СФЖ-3014. При выпуске смолы СФЖ-3014К в объеме 20% от СФЖ-3014 достигается экономический эффект в размере 1 млн.руб/год, а при выпуске в объеме 60% - 3,15 млн.руб/год.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В РАБОТАХ:

В изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России:

1. Шишлов О.Ф., Мороченкова В.И., Ковалев А.А., Трошин Д.П., Глухих В.В. Исследование возможности замены синтетического фенола на карданол при

- производстве смолы СФЖ-3014 // Деревообрабатывающая промышленность, 2010. № 3. С. 20-22.
2. Глухих В.В., Высоцкая О.Т., Выдрина Т.С., Быстрикова А.П., Шишлов О.Ф., Буриндин В.Г. Модификация карбамидоформальдегидной смолы ПКП-52 // Пластические массы, 2010. № 4. С. 27-30.

В статьях, материалах и тезисах конференций:

1. Glukhikh V., Shishlov O., Talbiersky J. Aushärtungsverhalten von Phenol-Cardanol-Formaldehyd-Harzen // Holztechnologie, 2010. Bd. 51, No 1, S. 22-26.
2. Talbiersky J., Polaczek J., Ramamoorty R., Shishlov O. Phenols from Cashew Nut Shell Oil as a Feedstock for Making Resins and Chemicals // OIL GAS European Magazine, 2009. No 1. P. 33-39.
3. Глухих В.В., Буриндин В.Г., Шишлов О.Ф., Трошин Д.П. Применение дифференциальной сканирующей калориметрии для прогнозирования степени отверждения связующих при производстве древесных плит // Международная научно-практическая конференция «Состояние и перспективы производства древесных плит»: материалы (Балабаново, 17-18 марта 2010 г.). С. 128-135.
4. Шишлов О.Ф., Мороченкова В.И., Ковалев А.А., Трошин Д.П., Глухих В.В. Модификация смолы СФЖ-3014 карданолам // 12-я Междунар. науч.-практ. конференция «Древесные плиты: теория и практика» (С-Петербург, 18-19 марта 2009 г.) / под ред. А.А.Леоновича. СПб: Из-во Политехн. ун-та, 2009. С. 54-58.
5. Глухих В.В., Высоцкая О.Т., Выдрина Т.С., Быстрикова А.П., Буриндин В.Г., Шишлов О.Ф. Модификация карбамидоформальдегидной смолы метилольными производными карданола // VII международная научно-техническая конференция «Социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса в рамках концепции 2020»: материалы. Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2009. Ч. 1. С.84-86.

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) 254-62-25. E-mail: bsovet@usfeu.ru

Подписано в печать 25.10.2010 г. Объем 1,0 п.л. Тираж 100. Заказ № 387
620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37.

Уральский государственный лесотехнический университет.
Отдел оперативной полиграфии.

1671-10