

О. Ф. Шишлов, Д. П. Трошин, Н. С. Баулина,  
В. В. Глухих, О. В. Стоянов

## ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА СВОЙСТВА БАКЕЛИЗИРОВАННОЙ ФАНЕРЫ С КАРДАНОЛСОДЕРЖАЩИМ БАКЕЛИТОВЫМ ЛАКОМ

*Ключевые слова:* бакелизованная фанера, карданолсодержащий бакелитовый лак.

*Приведены результаты изучения влияния технологических факторов получения бакелизованной фанеры с использованием карданолсодержащего бакелитового лака на свойства бакелизованной фанеры. Установлено, что использование карданолсодержащего бакелитового лака позволяет получать бакелизованную фанеру, обладающую более высокими физико-механическими свойствами, по сравнению с фанерой, получаемой при использовании традиционного лака ЛБС-1.*

*Keywords:* Bakelite plywood, cardanol comprising bakelite varnish.

*The results of investigation the influence of technological productions factors of bakelite plywood with cardanol comprising bakelite varnish on properties of bakelite plywood is reported. It was found that bakelite cardanol comprising varnish usage provides better physical and mechanical properties of bakelite plywood in comparing with usage of traditional LBS-1 varnish.*

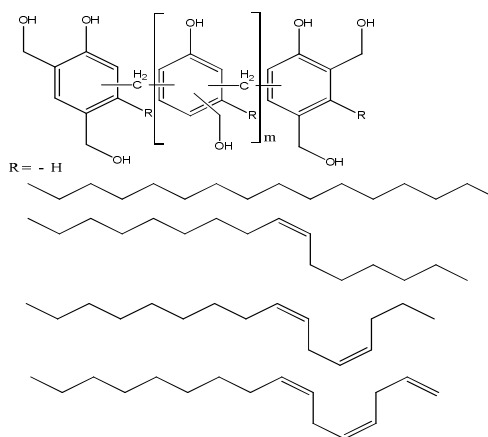
В деревообрабатывающей промышленности в России наибольшее распространение получили термореактивные поликонденсационные синтетические смолы, образующие клеевые соединения высокой прочности, позволяющие изготавливать водо- и атмосферостойкие древесные композиционные материалы.

Традиционно для производства бакелизованной фанеры используют спирторастворимые резольные фенолформальдегидные смолы – лаки ЛБС (СБС), недостатком которых является повышенное содержание свободного фенола [1]. Исходя из принципов «зелёной химии» активно ведутся научные исследования по замене синтетического сырья на возобновляемое сырьё растительного происхождения при синтезе резольных смол [2]. Известен ряд работ по использованию в синтезе таких смол карданолсодержащих продуктов, получаемых из жидкости скорлупы орехов кешью [3].

Карданол представляет собой смесь алкилфенолов, выделяемую из жидкости скорлупы орехов кешью и 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 [4,5]. Полимеры, синтезированные с использованием карданола, обладают повышенной водостойкостью, устойчивостью к действию кислот и щелочей, имеют высокое электрическое сопротивление, устойчивы к истиранию, износу, повреждению термитами [6,7,8,9]. Сведений о применении карданолсодержащих лаков для получения древесных композиционных материалов в литературе не найдено.

Целью данной работы являлось изучение влияния технологических факторов получения карданолсодержащего лака на свойства пятислойной бакелизованной фанеры.

Карданолсодержащий лак – спиртовой раствор олигомера резольного типа, содержащий в составе 40% по массе карданола, взамен синтетического фенола имеет следующее примерное строение:



### Экспериментальная часть

Предназначенный для получения бакелизованной фанеры карданолсодержащий лак, синтезировали конденсацией фенола, карданола и формальдегида в присутствии щелочного катализатора с последующим растворением в этаноле. Для сравнения был использован также лабораторный образец известного фенолформальдегидного бакелитового лака ЛБС-1.

Лабораторные образцы пятислойной бакелизованной фанеры получали из березового шпона путем нанесения лака с расходом в соответствии с планом эксперимента, формированием пакета из 5 листов во взаимно перпендикулярном направлении с целью получения бакелизованной фанеры марки ФБС-А по ГОСТ 11539-83 [10]. Прессование пакета проводили в гидравлическом прессе при давлении 3,5 МПа, при температуре и давлении в соответствии с планом эксперимента.

Для изучения влияния технологических факторов на свойства пятислойной бакелизованной фанеры был проведен трехфакторный эксперимент по композиционному плану Бокса - Уилсона [11]. Выбор входных факторов и областей их изменения были основаны на проведенных ранее исследованиях и литературных данных. Использовались

следующие входные факторы:  $Z_1$  - расход связующего на одну сторону шпона ( $\text{г/м}^2$ ),  $Z_2$  - температура горячего прессования ( $^{\circ}\text{C}$ ),  $Z_3$  - продолжительность прессования (мин).

За выходные параметры были взяты следующие свойства бакелизированной фанеры:

$y_1$  - предел прочности при скалывании по клеевому слою после кипячения в воде в течение 1 ч ( $\sigma_{ск}$ ), МПа;

$y_2$  - предел прочности при изгибе ( $\sigma_u$ ), МПа;

$y_3$  - плотность,  $\text{кг/м}^3$ ;

$y_4$  - водопоглощение за 24 ч, % мас.;

$y_5$  - водопоглощение за 72 ч, % мас.;

$y_6$  - разбухание в воде по толщине за 24 ч, %

отн.;

$y_7$  - разбухание в воде по толщине за 72 ч, %

отн.;

Матрица плана с натуральными значениями входных факторов и результаты эксперимента представлены в таблице 1.

**Таблица 1 - Матрица плана с натуральными значениями входных факторов и результаты эксперимента**

№ опыта	Входные факторы			Средние арифметические значения свойств бакелизированной фанеры						
	$Z_1$ , $\text{г/м}^2$	$Z_2$ , $^{\circ}\text{C}$	$Z_3$ , мин	$y_1$ , МПа	$y_2$ , МПа	$y_3$ , $\text{кг/м}^3$	$y_4$ , %	$y_5$ , %	$y_6$ , %	$y_7$ , %
1	114,7	157,3	15,3	3,66	110,7	1102	21,9	27,3	25,0	29,3
2	65,3	157,3	8,7	2,17	103,7	938	40,6	40,3	37,1	38,8
3	114,7	132,7	8,7	-*	91,9	920	32,4	32,8	27,6	28,7
4	65,3	132,7	15,3	-*	102,7	943	39,2	39,2	35,7	36,6
5	114,7	157,3	8,7	3,51	117,7	936	27,2	31,1	21,3	22,5
6	65,3	157,3	15,3	2,59	143,9	1257	30,3	30,9	40,9	44,3
7	114,7	132,7	15,3	-*	120,2	1070	27,7	30,4	28,3	29,0
8	65,3	132,7	8,7	-*	104,6	906	33,2	36,9	28,4	29,2
9	120,0	145,0	12,0	3,34	125,3	1253	18,2	25,7	29,0	33,9
10	60,0	145,0	12,0	1,69	75,3	757	40,5	43,3	27,0	27,0
11	90,0	160,0	12,0	2,82	161,5	1298	17,9	22,8	30,6	34,8
12	90,0	130,0	12,0	1,49	77,6	786	31,8	34,8	15,6	16,4
13	90,0	145,0	16,0	3,48	155,4	1291	21,8	25,9	34,8	39,7
14	90,0	145,0	8,0	2,42	109,3	909	27,7	32,9	23,2	24,2
15	90,0	145,0	12,0	2,22	136,8	1131	27,9	30,1	33,5	34,4

\* - не измерялось, 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 по клеевому слою после кипячения в воде в течение 1 ч для 11 опытов). Экспериментально-статистические модели свойств фанеры представлялись в виде следующего полинома второй степени:

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

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:

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

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

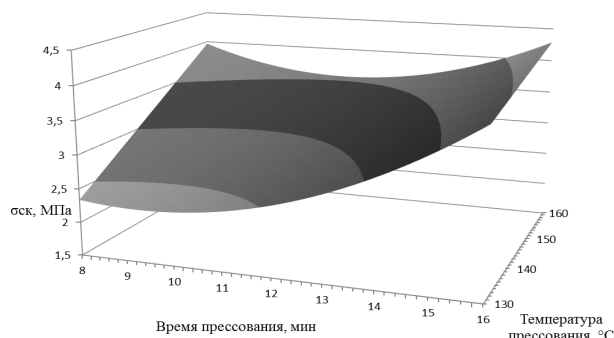
$$\hat{y}_5 = 106,0 - 1,324 Z_1 - 0,0053 Z_2 Z_3 + 0,00638 Z_1^2 \quad (R^2 = 0,73);$$

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

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

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  $\beta_2 = 3,14[12]$ ).

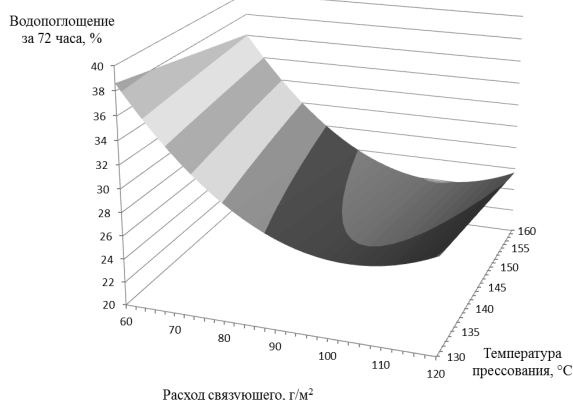
Графически зависимость  $\hat{y}_1$  от условий горячего прессования при постоянном расходе связующего на одну сторону шпона  $120 \text{ г/м}^2$  приведена на рисунке 1.



**Рис. 1 - Зависимость предела прочности бакелизированной фанеры при скалывании от температуры и продолжительности горячего прессования**

Предел прочности бакелизированной фанеры при изгибе ( $y_2$ ) зависит только от температуры прессования. Увеличение температуры горячего прессования в исследованном диапазоне приводит к линейному росту данного показателя фанеры.

Для трехфакторной нелинейной зависимости для  $y_5$  следует, что основной вклад в водопоглощение за 72ч вносит расход связующего (коэффициент  $\beta_1 = -4,98$  и  $\beta_{11} = 4,34$ ) и в меньшей степени совместное влияние температуры и времени прессования (коэффициент  $\beta_{23} = -0,40$ ). Графическая зависимость  $y_5$  при постоянном времени прессования 16 минут приведена на рисунке 2.



**Рис. 2 - Зависимость водопоглощения за 72 часа от расхода связующего и времени горячего прессования**

Из полученных зависимостей для  $y_6$  и  $y_7$  следует, что разбухание в воде бакелизированной фанеры по толщине за 24 часа и за 72 часа зависит только от температуры процесса прессования по линейному закону. На увеличение этих показателей с ростом температуры горячего прессования наибольшее влияние оказывает не степень отверждения связующего, а другие факторы.

Для поиска рациональных значений технологических факторов, обеспечивающие 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 по клеевому слою после кипячения в воде в течение 1 ч), которое анализировалось симплексным методом для поиска максимума при следующих ограничениях других свойств бакелизированной фанеры: прочность при изгибе, не менее 118 МПа; плотность, не более 1200 кг/м<sup>3</sup>; водопоглощение за 24 часа, не более 23 %; водопоглощение за 72 часа, не более 27 %; водоразбухание за 24 часа, не более 30%; водоразбухание 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 по два лабораторных образца пятислойной бакелизированной фанеры с карданолсодержащим лаком и лаком ЛБС-1. Значения ожидаемых по уравнениям регрессии и средние арифметические значения полученных фактических результатов приведены в табл. 2.

**Таблица 2 – Показатели свойств бакелизированной фанеры**

Показатель свойств	Карданолсодержащий лак			ЛБС-1
	Расчетное значение	Фактический результат	Расхождение, %	
Предел прочности при скалывании по клеевому слою после кипячения в воде в течение 1 ч ( $\sigma_{ск}$ ), МПа	4,10	4,37	6,6	3,03
Предел прочности при изгибе ( $\sigma_u$ ), МПа	118,0	133,5	13,1	107,0
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	-	1200	-	1,16
Водопоглощение за 24 часа, %	-	20,5	-	27,7
Водопоглощение за 72 часа, %	26,7	28,7	7,5	34,9
Разбухание в воде по толщине за 24 часа, %	29,6	26,4	10,8	34,1
Разбухание в воде по толщине за 72 часа, %	31,8	30,8	-3,1	38,0

Данные таблицы 2 показывают удовлетворительное соответствие между расчетными и фактическими значениями показателей свойств бакелизированной фанеры (максимальное расхождение до 13,1 %), полученной с карданолсодержащим лаком и её превосходство по всем показателям, по сравнению с фанерой на основе традиционного лака ЛБС-1.

### Выводы

Получены закономерности влияния некоторых технологических факторов на свойства пятислойной бакелизированной фанеры с карданолсодержащим лаком в форме полиномиальных урав-

нений регрессии, найдены рациональные значения технологических факторов, позволяющие получать водостойкую бакелизованную фанеру, удовлетворяющую требованиям ГОСТ 11539-83 [10]. Показано, что при использовании карданолсодержащего лака возможно получение бакелизованной фанеры, обладающей более высокими физико-механическими свойствами, по сравнению с фанерой, получаемой при использовании традиционного лака ЛБС-1.

### Литература

1. ГОСТ 901-78 Лаки бакелитовые. Технические условия.
2. Pizzi A., Mittal K.L. *Handbook of adhesive technology*. 2003.
3. Misra A.K. Pandey G.N. Kinetics of Alkaline-Catalyzed Cardanol- Formaldehyde Reaction. I// *J. Appl. Polym. Sci.* 1984. **V. 29**. P. 361-372.
4. J. Talbiersky, J. Polaczek, R. Ramamoorthy, O. Shishlov Phenols from Cashew Nut Shell Oil as a Feedstock for Making Resins and Chemicals // *OIL GAS Europeen Magazine*. 2009. **№ 1**. P. 33-39.
5. О.Ф. Шишлов, В.В. Глухих Синтез, свойства и применение продуктов поликонденсации карданола с фор-

мальдегидом (обзор) // *Химия растительного сырья*. 2011. - **№ 1**. - С. 5-16.

6. Sell liquid and neem oil as wood preservatives, *36th Ann. Meeting of the Intern. Research Group on Wood Protection*, 24-28 April 2005, Bangalore, India.
7. Д.П. Трошин, О.Ф.Шишлов, Н.С.Баулина, В.В.Глухих, О.В. Стоянов. Влияние содержания карданола в спирторастворимых фенолкарданолформальдегидных смолах на изменение их свойств при хранении// *Вестник Казан. технол. у-та*, 2013, №17, с.101-104.
8. О.Ф. Шишлов, С.А. Дождиков, В.В.Глухих, О.В. Стоянов. Изучение влияния содержания карданола на свойства фенолкарданолформальдегидных новолачных смол// *Клеи. Герметики. Технологии*. 2013. **№ 5**. С. 15-18.
9. А.Е.Шкуро, В.В.Глухих, Н.М.Мухин, И.Г. Григоров, О.Ф.Шишлов, О.В.Стоянов. Влияние содержания карданола в полимерной матрице на свойства древесно-полимерных композитов// *Вестник Казан. технол. у-та*, 2012, №22, с.97-100.
10. ГОСТ 11539-83. Фанера бакелизованная технические условия.
11. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высш. шк., 1985. 327 с.
12. Халафян А.А. STATISTICA 6. Статистический анализ данных: Учебник. Второе издание. – М.: Бином, 2009. 528 с.

---

© **О. Ф. Шишлов** - канд. техн. наук, дир. по науке и развитию ОАО «Уралхимпласт», olegshishlov@rambler.ru; **Д. П. Трошин** – нач. Центральной лаборатории ОАО «Уралхимпласт», d.troshin@usr.ru; **Н. С. Баулина** – вед. инженер той же лаборатории, n.baulina@usr.ru; **В. В. Глухих** – д-р техн. наук, проф. каф. технологии переработки пластических масс, Уральский госуд. лесотехнический ун-тет, vvg@usfeu.ru; **О. В. Стоянов** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ.