

УДК 678.632

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

Ключевые слова: фенолкарданолформальдегидные смолы, изменение свойств, хранение.

Приведены результаты изучения влияния содержания карданола в спирторастворимых фенолкарданолформальдегидных смолах на изменения их свойств во время хранения. Установлено, что с повышением степени замещения фенола на карданол при синтезе спирторастворимых фенолкарданолформальдегидных смол происходит увеличение срока хранения смол.

Keywords: phenol-cardanol-formaldehyde resins, changes of properties, storage.

The study of influence cardanol content in phenol-cardanol-formaldehyde resins on properties changes during storage are resulted. It was shown that increasing replacement degree of phenol on cardanol at synthesis phenol-cardanol-formaldehyde resins in alcohol solution provides improving shelf life of synthesized resins.

Резольные фенолкарданолформальдегидные смолы являются новым видом фенольных связующих для получения древесных композиционных материалов [1-3]. Синтез данных смол проводят с частичной заменой синтетического фенола на карданол – фенол природного происхождения, выделяемый из скорлупы орехов кешью [1]. Введение карданола в состав водорастворимых резольных фенолформальдегидных смол приводит к снижению содержания в них свободного фенола, увеличению сроков их хранения, повышению водостойкости и механической прочности древесностружечных плит и фанеры [3,4]. В связи с плохой растворимостью в воде карданола и продуктов его конденсации с формальдегидом, максимальная доля замещения фенола на карданол в описанных смолах составляет не более 20%. [4].

В производстве бакелизированной фанеры и древесностружечных пластиков применяются спирторастворимые фенолформальдегидные лаки (ЛБС-1, СБС-1 и др.), имеющие высокое содержание свободного фенола и ограниченные гарантийные сроки хранения [7].

Целью данной работы являлось изучение влияния содержания карданола в спирторастворимых резольных фенолкарданол-формальдегидных смолах (СФКФС) на изменение их свойств при хранении.

Экспериментальная часть

Для уточнения возможностей замены синтетического фенола на карданол были получены и исследованы свойства лабораторных образцов смол, полученных в спиртовом растворе в щелочной среде при общем мольном соотношении фенолов (фенол и карданол) и формальдегида 1: 1,32 с различной степенью замещения фенола на карданол (далее доля карданола). Для синтеза смол в лабораторных усло-

виях использовали параформальдегид производства ОАО «Уралхимпласт» по ТУ 6-09-141-03-89, фенол синтетический по ГОСТ 23519-93, технический карданол производства Southern Agro Phenols Limited (SAPL, Индия), гексаметиленetetрамин по ГОСТ 1381-73, спирт этиловый по ГОСТ 18300-87.

Стандартные показатели свойств полученных спирторастворимых резольных фенолформальдегидных смол определяли по методикам ГОСТ 901-78 [7]. Массовую долю свободного карданола в СФКФС измеряли методом газовой хроматографии.

Показатели и свойства смол, определенные через сутки после их получения, представлены в табл. 1.

Таблица 1 - Свойства спирторастворимых фенолкарданолформальдегидных смол (СФКФС)

Показатель	Степень замещения фенола на карданол, %					
	0*	10	20	30	40	50
Вязкость при 20°C, мПа·с	162	160	160	154	166	470
Время желатинизации при 150°C, с	81	75	76	72	75	73
Массовая доля смолы, %	57,5	50,9	49,8	48,3	50,8	52,1
Массовая доля воды, %	6,9	6,6	6,8	6,5	6,7	6,5
Массовая доля свободного фенола, %	6,51	3,50	3,68	3,53	3,71	3,45
Массовая доля свободного карданола, %	-	0	0,02	0,04	0,12	0,17

*- аналог лака ЛБС-1

Для изучения кинетики отверждения СФКФС использовали дифференциальный сканирующий

калориметр Mettler Toledo DSC 823e/700. Измерения тепловых потоков на анализаторе DSC (ДСК измерения) проводились в закрытых стальных 30 мл тиглях, способных выдержать давление паров до 15 МПа. Динамические ДСК измерения проводились при скоростях нагрева 5, 10 и 20 °С/мин в диапазоне температур от 25 до 350 °С. Масса навесок образцов смол была в пределах 4-8 мг. Кинетические расчеты проводили по известным алгоритмам [5,6].

Молекулярно-массовое распределение полученных смол изучали методом гелипроникающей хроматографии (GPC) на жидкостном хроматографе LC-10Avr SHIMADZU. Использовались колонки Shodex 300×8 мм KF-803 (1 шт.), KF-802 (3 шт.), детектор-рефрактометр; подвижная фаза – тетрагидрофуран ALDRICH.

Результаты и их обсуждение

К важнейшим технологическим свойствам связующих на основе фенолформальдегидных смол для получения древесных слоистых пластиков, определяющим их гарантийный срок хранения, относятся вязкость и время желатинизации (гелеобразования) [7]. Наличие карданол в структуре фенольного олигомера (рис.1) предполагает изменение свойств связующего, связанных прежде всего с реакционной способностью. В данном исследовании изучалось влияние времени хранения ФКФС на их технологические свойства.

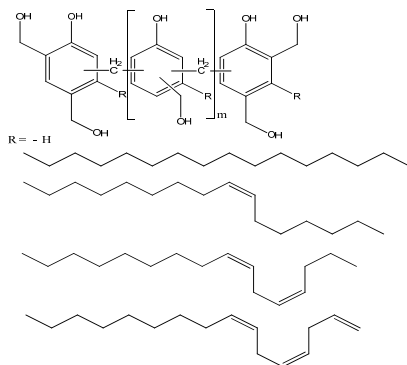


Рис. 1 - Структурная формула фенолкарданол-формальдегидного резол

Результаты экспериментов показали, что замена фенола на карданол в количестве 50%, является граничным значением для синтеза СФКФС, пригодных для производства древесных слоистых пластиков и бакелизированной фанеры. Смолы с долей карданол 50% имеют высокую вязкость и выраженную тенденцию к расслоению, что связано с влиянием гидрофобного алкильного заместителя C_{15} .

На рис.2 показана динамика изменения вязкости СФКФС при хранении в течение 3 месяцев при температуре 25 °С. Технологичными с точки зрения переработки считаются смолы с вязкостью до 300-450 мПа·с. Все изучаемые смолы имеют тенденцию к росту вязкости. Максимальное значение вязкости при хранении особенно выражено у смолы, не содержащей в составе карданол. Для смол с долей карданол 20 и 30% характерно самое медлен-

ное нарастание вязкости в процессе хранения, несмотря на самое низкое значение энергии активации во всем диапазоне степени превращения (рис. 3).

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 протекание 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 повышенных температурах и повышению срока хранения при 25 °С для смол СФКФС. Подобный эффект был описан в работе [4] при изучении свойств водных резольных фенолкарданолформальдегидных смол. Также, Isaiah N.H., Yaseen M., Aggarwal J.S., изучая кинетику реакции карданол с формальдегидом в щелочной среде, отметили, что C_{15} алкильные заместители в мета-положении фенольных ядер стерически препятствует образованию метилольных групп в положении 2 при 28 °С, но при более высоких температурах (50 и 70 °С), это положение становится активным [8].

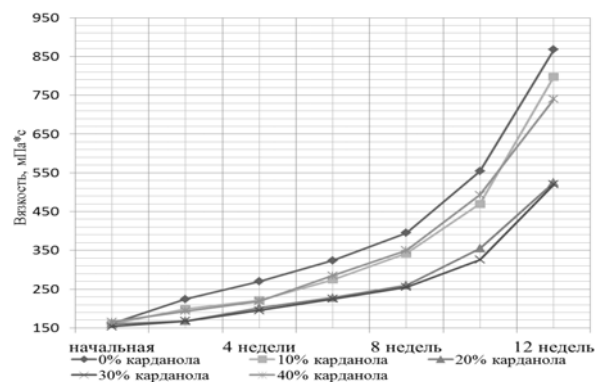


Рис. 2 - Динамика изменения вязкости ФКФС смол при хранении

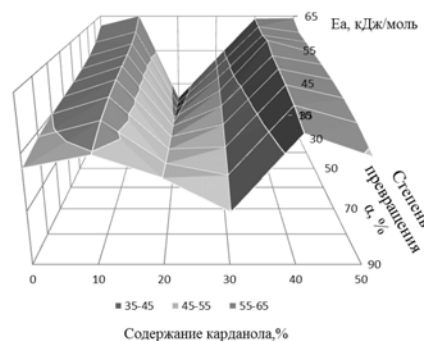


Рис. 3 - Зависимость энергии активации (E_a) реакции отверждения смол с различным содержанием карданол от степени превращения α

Для всех исследуемых смол наблюдается снижение времени желатинизации при 100 °С в про-

цессе хранения (рис. 4). Это связано с постепенным увеличением молекулярной массы смол и, соответственно, сокращением времени до достижения молекулярной массы, при которой образец теряет текучесть (происходит гелеобразование). В таблице 2 приведены значения средневесовой молекулярной массы (M_w), полидисперсности (M_w/M_n) фенолформальдегидных смол в зависимости от содержания карданола в смоле.

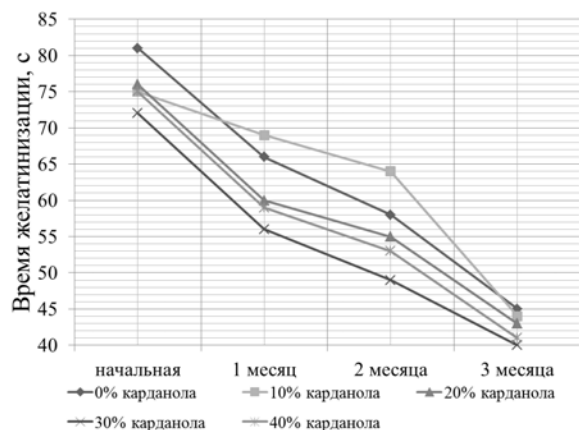


Рис. 4 - Изменение времени желатинизации ФКФС смол в процессе хранения

Таблица 2 - Молекулярно-массовые характеристики СФКФС

Доля карданола %	M_n	M_w	M_w/M_n
0	444	1324	2,98
10	477	2506	5,25
20	575	3921	6,81
30	392	3671	9,37
40	731	4128	5,65
50	1001	5260	5,25

Наиболее низкое время желатинизации образца с долей карданола 30 % можно объяснить наиболее высокой полидисперсностью из всех опытов, что является следствием наличия в составе олигомера молекул с большой молекулярной массой.

Наличие таких олигомеров предполагает более быструю потерю текучести при дальнейшем росте молекулярной массы при повышенной температуре по сравнению с другими образцами. В остальном, все полученные образцы (за исключением смолы с долей 10 % карданола) показывают схожую динамику сокращения времени желатинизации. Для смолы с долей карданола 10 % при хранении в течение 1 и 2 месяцев происходят наименьшие изменения времени желатинизации по сравнению с другими исследованными СФКФС.

Установлено, что с увеличением степени замещения фенола на карданол возрастает срок хранения полученных смол до достижения вязкости, при которой дальнейшее их использование затруднительно. Срок хранения смол, содержащих 20 и 30 % карданола, увеличивается в 2,5 раза по сравнению со смолой, не содержащей карданола.

Выводы

Установлено, что введение карданола в структуру спирторастворимого фенолформальдегидного резольного олигомера способствует увеличению срока хранения полученных смол. Срок хранения смол с долей 20 и 30 % карданола, увеличивается в 2,5 раза по сравнению со смолой, не содержащей карданола.

Литература

1. J.Talbiersky, J.Polaczek, R.Ramamoorthy, O.Shishlov, *OIL GAS European Magazine*, 1. 33-39. (2009).
2. О.Ф.Шишлов, В.В.Глухих, *Химия растительного сырья*, 1. 5-16 (2011).
3. О.Ф. Шишлов. Дисс. канд. техн. наук, Уральский гос. лесотехн. ун-т, 2010. 135 с.
4. О.Ф.Шишлов, Н.С.Баулина, В.В.Глухих, *Вестник Казан. технол. у-та*, 15, 3, 91-93 (2012).
5. G.He, B.Riedl, A.Ait-Kadi, *J. Appl. Polymer. Science*, 87, 3, 433-440 (2003).
6. J.Wang, M.-P. G.Laborie, M. P. Wolcott, *J. Appl. Polymer Science*, 105, 3., 1289-1296 (2007).
7. ГОСТ 901-78 Лаки бакелитовые. Технические условия.
8. N. H Isaiah., M.Yaseen, J. S. Aggarwal, *Angew. Makromol. Chem.*, 24, 1, 163-169 (1972)

© Д. П. Трошин - нач. центральной лаб. оператории ОАО «Уралхимпласт», d.trochin@usp.ru; О. Ф.Шишлов - канд. техн. наук, дир. по науке и развитию ОАО «Уралхимпласт», olegshishlov@rambler.ru; Н. С. Баулина – вед. инж. центральной лаб. оператории ОАО «Уралхимпласт», n.baulina@usp.ru; В. В. Глухих – д-р техн. наук, проф. каф. технологии переработки пластических масс Уральского госуд. лесотехнического ун-та, vvg@usfeu.ru; О. В. Стоянов – д-р тхн. наук, проф., зав. каф. технологий пластических масс КНИТУ.