

О. Ф. Шишлов, С. А. Дождиков, В. В. Глухих,
О. В. Стоянов

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА СВОЙСТВА ДРЕВЕСНО-СЛОИСТЫХ ПЛАСТИКОВ С КАРДАНОЛСОДЕРЖАЩИМ ПОЛИУРЕТАНОВЫМ СВЯЗУЮЩИМ

Ключевые слова: карданол, древесно-слоистый пластик, карданолсодержащее полиуретановое связующее.

Изучено влияние некоторых технологических факторов на свойства тринадцатислойных листов древесно-слоистых пластиков (ДСП) с карданолсодержащим полиуретановым связующим, найдены рациональные значения технологических факторов, позволяющие получать водостойкие ДСП.

Key words: cardanol, wood and layered plastic, cardanol containing polyurethane binding, waterproof particleboards.

Influence of some technology factors on properties of thirteen-layer sheets of the wood and layered plastics (WLP) with cardanol containing polyurethane binding is studied, rational values of the technology factors, allowing to receive waterproof particleboards are found.

Для получения древесно-слоистых пластиков (ДСП) используются связующие на основе фенол- или крезолформальдегидных смол [1]. Однако связующие такого типа имеют ряд недостатков, прежде всего с точки зрения выделения в процессе производства ДСП летучих веществ – фенола, формальдегида, а также спирта, который используется в качестве растворителя. В данном аспекте перспективным выглядит применение в качестве связующего полиуретановой системы на основе карданола.

При получении полиуретановых адгезивов в качестве полиольного компонента применяют различные низкомолекулярные, олигомерные и полимерные соединения, в том числе на основе синтетического фенола [2,3].

Исходя из принципов «зелёной химии», активно ведутся научные исследования по замене при синтезе полиуретанов синтетического сырья на возобновляемое сырьё растительного происхождения [2,4]. Известен ряд работ по использованию в синтезе полиольных компонентов карданолсодержащих продуктов, получаемых из жидкости скорлупы орехов кешью [5, 6]. Карданол представляет собой смесь алкилфенолов, состоящую преимущественно из 3-пентадецилфенола, 3-(8(Z)-пентадецил) фенола и 3-(8(Z),11(Z),14-пентадекатриенил) фенола. [6, 7]. Полимеры, синтезированные с использованием карданола, обладают повышенной водостойкостью, устойчивостью к действию кислот и щелочей, имеют высокое электрическое сопротивление, устойчивы к истиранию, износу, повреждению термитами [8,9,10,11]. Сведений о применении полиуретановых связующих на основе карданола для ДСП в литературе не найдено.

Целью данной работы являлось изучение влияния технологических факторов на свойства тринадцатислойных древесно-слоистых пластиков с карданолсодержащим полиуретановым связующим. В работе использовались двухкомпонентные полиуретановые адгезивы.

Компонент А (полиол) – олигомер новолачного типа, синтез и свойства которого подробно описаны в работе [12] и компонент В – дифенилметандиизоцианат (MDI).

Экспериментальная часть

Связующее для получения ДСП получали смешением карданолсодержащего полиола новолачного типа (компонент А) и дифенилметандиизоцианата (компонент В) на высокоскоростной мешалке с перемешивающим устройством якорного типа. Нанесение связующего осуществлялось кистью непосредственно на поверхность шпона.

Лабораторные образцы листов ДСП-В (ГОСТ 13913-78) толщиной 10 мм получали из лущеного березового шпона толщиной 1,5 мм по ГОСТ 99-96 II сорта для наружных слоев и III сорта для внутренних. Процесс прессования ДСП осуществляли следующим образом:

Загрузка шпона в пресс при температуре 50 °С;

Набор давления до 15 МПа и температуры до расчетного значения (изменялась в соответствии с планом эксперимента) в течение 30 минут;

Выдержка при данном давлении и температуре в течение 40 минут (из расчета 4 минуты на 1 мм толщины ДСП);

Охлаждение ДСП до температуры 50 °С в течение 30 минут;

Выдержка при температуре 50 °С в течение 10 минут (из расчета 1 минута на 1 мм толщины ДСП);

Снятие давления в течение 5 минут.

После прессования образцы кондиционировали при температуре 20±2 °С и относительной влажности воздуха 65±5 % в течение 3 суток.

Для изучения влияния технологических факторов на свойства тринадцатислойных листов древесно-слоистого пластика (ДСП) был проведен трехфакторный эксперимент по композиционному плану Бокса - Уилсона с двукратным повторением опытов [13]. Выбор входных факторов и областей их изменения были основаны на проведенных ранее исследованиях и литературных данных. Входные факторы изменялись в следующих пределах:

расход связующего от 20 до 100 г/м²;

температура прессования от 100 до 150 °С;

количество компонента В на 100 м.ч. компонента А от 60 до 140, м.ч.

За выходные параметры были взяты следующие свойства ДСП:

y_1 – водопоглощение за 24 ч, % мас.;

y_2 – объемное разбухание за 24 ч, %;

y_3 – плотность, кг/м³;

y_4 – предел прочности при скалывании по клеевому слою ($\tau_{ск}$), МПа;

y_5 – предел прочности при сжатии вдоль волокон наружного слоя ($\sigma_{сж} 0^\circ$), МПа

y_6 – предел прочности при сжатии поперек волокон наружного слоя ($\sigma_{сж} 90^\circ$), МПа

y_7 – предел прочности при сжатии под углом 45° к направлению волокон наружного слоя ($\sigma_{сж} 45^\circ$), МПа

y_8 – предельное объемное разбухание, %.

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

№	Входные факторы			Средние арифметические значения свойств ДСП							
	x_1	x_2	x_3	y_1 , %	y_2 , %	y_3 , кг/м ³	y_4 , МПа	y_5 , МПа	y_6 , МПа	y_7 , МПа	y_8 , %
1	1	1	1	4,7	9,1	1298	7,6	117,5	114,1	92,9	30,6
2	1	-1	1	6,2	25,9	1352	4,4	120,0	114,5	68,7	43,8
3	1	1	-1	20,3	38,3	1255	4,7	95,1	91,7	77,9	43,5
4	1	-1	-1	54,9	65,7	1228	2,7	99,2	100,1	65,3	70,2
5	1	1	1	5,7	18,0	1321	5,5	120,9	113,8	60,7	31,8
6	1	-1	1	6,8	23,3	1346	6,8	107,0	103,6	83,5	41,2
7	1	1	-1	14,5	40,3	1277	4,6	107,1	105,2	91,5	45,7
8	1	-1	-1	49,9	71,3	1271	2,5	100,7	95,3	76,3	72,3
9	1	1,2	0	5,0	19,1	1299	6,5	114,0	112,0	73,9	35,8
10	1	-1,25	0	38,5	59,4	1294	2,5	104,0	98,7	72,7	70,0
11	1	0	1,2	4,5	13,9	1310	9,1	116,3	106,2	91,0	34,7
12	1	0	-1,2	25,5	56,3	1133	2,7	107,2	99,2	70,3	61,6
13	1	0	0	11,5	40,2	1277	8,2	112,1	109,1	88,2	51,2
14	1	0	0	12,2	41,4	1284	7,5	101,8	102,3	73,8	51,5
15	1	0	0	30,0	50,0	1214	4,2	101,9	102,6	85,1	53,1

Для получения экспериментально-статистических моделей свойств ДСП был проведен регрессионный анализ полученных результатов эксперимента. Экспериментально-статистические модели свойств ДСП 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 0,5:

$$\hat{y}_1 = 210,0 - 1,867 Z_1 - 1,374 Z_2 + 0,01243 Z_1 Z_2 \quad (R^2 = 0,89);$$

$$\hat{y}_2 = 140,9 - 1,237 Z_1 + 0,00703 Z_1 Z_2 - 0,00509 Z_2^2 \quad (R^2 = 0,95);$$

$$\hat{y}_3 = 1147 + 4,12 Z_2 - 6,08 Z_3 - 0,0315 Z_1 Z_2 + 0,0322 Z_1^2 + 0,02958 Z_3^2 \quad (R^2 = 0,87);$$

$$\hat{y}_4 = 3,8 - 0,082 Z_3 + 0,00078 Z_2 Z_3 \quad (R^2 = 0,51);$$

$$\hat{y}_5 = 87,1 + 0,00133 Z_2^2 \quad (R^2 = 0,56);$$

$$\hat{y}_6 = -0,9 + 0,808 Z_2 + 0,658 Z_3 + 0,00088 Z_1 Z_3 - 0,00533 Z_2 Z_3 \quad (R^2 = 0,83);$$

$$\hat{y}_7 = 90,3 - 0,632 Z_3 - 0,00411 Z_1 Z_2 + 0,00591 Z_1 Z_3 + 0,00371 Z_2 Z_3 \quad (R^2 = 0,7);$$

$$\hat{y}_8 = 124,8 - 1,07 Z_1 + 0,00595 Z_1 Z_2 - 0,00352 Z_2^2 \quad (R^2 = 0,96).$$

Для каждой зависимости были рассчитаны стандартизованные регрессионные коэффициенты (Бета), позволяющие оценить относительный вклад каждой независимой переменной в предсказание свойств ДСП [14].

Из полученных данных следует, что для двухфакторной нелинейной зависимости $\hat{y}_1$, наибольший вклад во влияние на водопоглощение за 24 ч. оказывает расход связующего, а также в значительной мере совместное влияние расхода связующего и температуры прессования. Графически зависимость $\hat{y}_1$ от температуры прессования и расхода связующего приведена на рисунке 1.

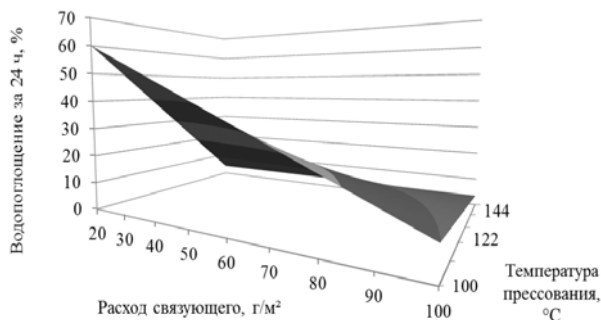


Рис. 1 – Зависимость водопоглощения за 24 ч. от расхода связующего и температуры прессования ДСП

Для двухфакторной нелинейной зависимости для $\hat{y}_2$ следует, что объемное разбухание за 24 ч. зависит от расхода связующего и в меньшей степени от температуры прессования (рис. 2).

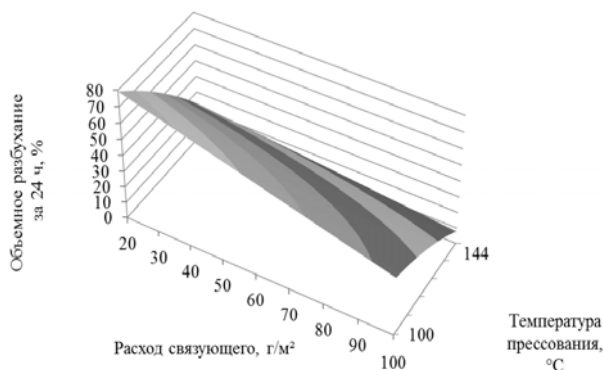


Рис. 2 – Зависимость объемного разбухания за 24 ч. от расхода связующего и температуры прессования ДСП

Для трехфакторной нелинейной зависимости для $\hat{y}_3$ следует, что основное влияние на плотность ДСП оказывает соотношение компонентов, температура прессования и расход связующего влияют в меньшей степени. Графически зависимость $\hat{y}_3$ при температуре прессования 150 °C приведена на рисунке 3.

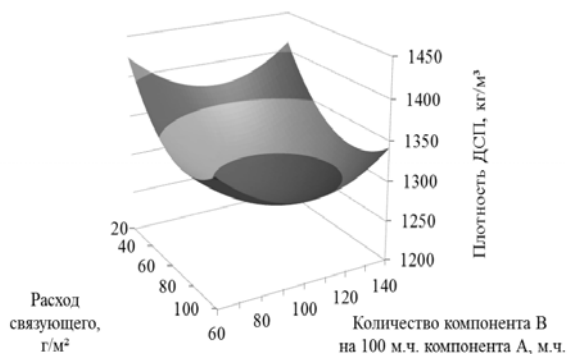


Рис. 3 – Зависимость плотности ДСП от расхода связующего и соотношения компонентов связующего

Для двухфакторной нелинейной зависимости для $\hat{y}_4$ следует, что основной вклад в предел прочности при скалывании по клеевому слою вносит совместное влияние соотношения компонентов связующего и температуры прессования.

Для однофакторной нелинейной зависимости для $\hat{y}_5$ следует, что предел прочности при сжатии вдоль волокон наружного слоя зависит только от температуры прессования.

Для трехфакторной нелинейной зависимости для $\hat{y}_6$ следует, что предел прочности при сжатии поперек волокон наружного слоя зависит от температуры прессования и соотношения компонентов связующего, но больший вклад вносит их совместное влияние.

Для трехфакторной нелинейной зависимости для $\hat{y}_7$ следует, что предел прочности при сжатии под углом 45° к направлению волокон наружного слоя зависит от совместного влияния соотношения компонентов и расхода связующего, также существенный вклад вносит соотношение компонентов связующего.

Для двухфакторной нелинейной зависимости для $\hat{y}_8$ следует, что основное влияние на предельное объемное разбухание оказывает расход связующего. Графически зависимость $\hat{y}_8$ приведена на рисунке 4.

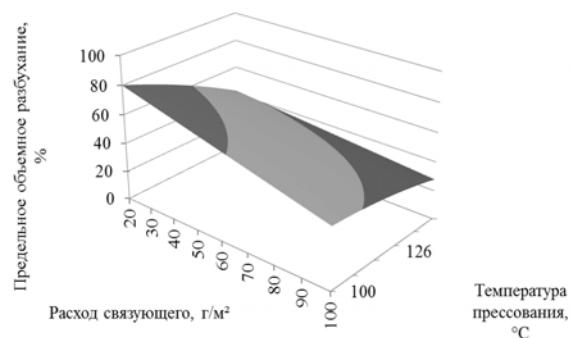


Рис. 4 – Зависимость предельного объемного разбухания от температуры прессования ДСП и расхода связующего

Для поиска рациональных значений технологических факторов, обеспечивающие получение водостойких ДСП с показателями свойств, соответствующих современным требованиям, в качестве целевой функции было взято уравнение регрессии для y_1 (водопоглощение за 24 ч), которое анализировалось симплексным методом для поиска минимума при следующих ограничениях других свойств ДСП: объемное разбухание 24 ч, не более 10 %; плотность, не менее 1280 кг/м³; предел прочности при скалывании по клеевому слою ($\tau_{ск}$), не менее 7 МПа; предел прочности при сжатии вдоль волокон наружного слоя ($\sigma_{сж} 0^\circ$), не менее 100 МПа; предел прочности при сжатии поперек волокон наружного слоя ($\sigma_{сж} 90^\circ$), не менее 100 МПа; предел прочности при сжатии под углом 45° к направлению волокон наружного слоя ($\sigma_{сж} 45^\circ$), не менее 80 МПа; предельное объемное разбухание, не более 30 %;

Результаты расчетов показали, что при условии выполнения ограничений минимальное значение разбухания ДСП в воде за 24 ч достигается при следующих условиях:
расход связующего – 100 г/м²;
температура прессования – 150 °С;
количество компонента В на 100 м.ч. компонента А – 140 м.ч.

При найденных рациональных значениях технологических факторов были получены три лабораторных образца тринадцатислойных листов ДСП. Значения ожидаемых по уравнениям регрессии и средние арифметические значения полученных фактических результатов приведены в табл.е 5.

Таблица 5 – Показатели свойств ДСП

Показатель свойств	Расчетное значение	Фактический результат	Расхождение от расчета, %
Водопоглощение за 24 ч, %	3,5	3,6	2,9
Объемное разбухание 24 ч, %	7,9	8,2	3,8
Плотность, кг/м ³ ;	1341	1270	-5,3
Предел прочности при скалывании по клеевому слою ($\tau_{ск}$), МПа;	8,6	10,9	26,7
Предел прочности при сжатии вдоль волокон наружного слоя ($\sigma_{сж}$ 0°), МПа	117,1	122,9	5,0
Предел прочности при сжатии поперек волокон наружного слоя ($\sigma_{сж}$ 90°), МПа	112,8	116,6	3,4
Предел прочности при сжатии под углом 45° к направлению волокон наружного слоя ($\sigma_{сж}$ 45°), МПа	100,8	86,4	-14,3
Предельное объемное разбухание, %	27,9	29,4	5,4

Данные таблицы 5 показывают хорошее соответствие между расчетными и фактическими значениями показателей свойств водостойкости ДСП (до 6 %). Расхождение показателей механической прочности листов не превышает 27%, что обусловлено неоднородностью древесного материала.

Таким образом, в результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

Получены закономерности влияния некоторых технологических факторов на свойства тринадцатислойных листов ДСП с карданолсодержащим

полиуретановым связующим в форме полиномиальных уравнений регрессии второй степени, найдены рациональные значения технологических факторов, позволяющие получать водостойкие ДСП, удовлетворяющие требованиям ГОСТ 13913-78.

Литература

1. Меркушев И. М. Технология деревообработки: Учебное пособие. М.: МГУЛ, 2004. 535 с.
2. Avar G., Meier-Westhues U., Casselmann H., Achten D. // 10.24 - Polyurethanes Polymer Science: A Comprehensive Reference. 2012. V. 10. P. 411-441.
3. Нестеров С. В. Влияние фенольных соединений на процесс образования полиуретанов и их термическую стабильность: автореф.... дис. канд. хим. наук. Казань, 2013. 20 с.
4. Fiorelli J., Curtolo D. D., Barrero N. G., Savastano H. Jr., Pallone E. M. de J. A., Johnson R. Particulate composite based on coconut fiber and castor oil polyurethane adhesive: An eco-efficient product // Industrial Crops and Products. 2012. V. 40. P. 69-75.
5. Mythili C. V., Retna Malar A., Gopalakrishnan S. Physical, mechanical, and thermal properties of polyurethanes based on hydroxyalkylated cardanol-formaldehyde resins // J. Appl. Polym. Sci.. 2005. V. 98, No 1, P. 284-288.
6. Talbiersky J., Polaczek J., Ramamoorthy R., Shishlov O. Phenols from Cashew Nut Shell Oil as a Feedstock for Making Resins and Chemicals //OIL GAS Europeen Magazine, 2009. № 1. P. 33-39.
7. Шишлов О.Ф., Глухих В.В. Синтез, свойства и применение продуктов поликонденсации карданола с формальдегидом (обзор) //Химия растительного сырья. 2011. № 1. С. 5-16.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. Шишлов О.Ф., Финкельберг С.В., Буйнова В.А., Малькова В.В, Калганова И.Н., Глухих В.В. Изучение синтеза карданолформальдегидных новолачных смол //Пластические массы. 2013. № 4. С.21-25.
13. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высш. шк., 1985. 327 с.
14. Халафян А.А. STATISTICA 6. Статистический анализ данных. М.: ООО «Бином-Пресс, 2008. 512 с.