

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 условиях 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.

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 мкл тиглях, способных выдержать давление паров до 15 МПа. Динамические

ДСК измерения проводились при скоростях нагрева 5, 10 и 20°C/мин в диапазоне температур от 25 до 350°C. 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 гельпроникающей хроматографии (GPC) на жидкостном хроматографе LC-10Avp SHIMADZU. Использовались колонки Shodex 300×8 мм KF-803 (1 шт.), KF-802 (3шт.), 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 карданолола 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 резолы 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. Смола с долей карданолола 50% имеет высокую вязкость и выраженную тенденцию к расслоению, что связано с влиянием гидрофобного алкильного заместителя С15. 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 карданолола 20 и 30% характерно самое медленное 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 С15 на протекание реакции поликонденсации. С другой стороны, алкильный заместитель С15, находящийся в м-положении к фенольному гидроксилу, оказывает положительный индуктивный (+I) эффект, ускоряющий протекание реакций электрофильного замещения (SE2). 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 карданолола с формальдегидом в щелочной среде, отметили, что С15 алкильные заместители в

мета-положении фенольных ядер стерически препятствует образованию метильных групп в положении 2 при 28°C, но при более высоких температурах (50 и 70°C), 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 карданола от степени превращения  $\alpha$  Для всех исследуемых смол наблюдается снижение времени желатинизации при 100 оС в процессе 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 ( $M_w/M_n$ ) фенол-формальдегидных 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

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.