

А. А. Баев, А. Е. Шкуро, Т. В. Якубова,
О. Ф. Шишлов

ВЛИЯНИЕ БРОМИРОВАННОЙ НОВОЛАЧНОЙ КАРДАНОЛЬНОЙ СМОЛЫ НА СВОЙСТВА ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

Ключевые слова: бромированная карданольная смола, новолачная смола, полиэтилен низкого давления, ДПК, композит, физико-механические свойства.

В работе представлены результаты комплексного исследования влияния содержания бромированной карданольной новолачной смолы (БКНС) на физико-механические и эксплуатационные свойства древесно-полимерных композитов (ДПК) на основе полиэтилена высокой плотности. Экспериментальные исследования проводились в широком диапазоне концентраций БКНС от 11,8 до 28,6 мас. % с использованием современных методов испытаний. Установлен комплексный и нелинейный характер влияния модифицирующей добавки на ключевые характеристики композитов. Результаты исследований выявили выраженную зависимость механических свойств от содержания БКНС. Определена оптимальная концентрация модифицирующей добавки 21,1 мас. %, при которой достигаются максимальные значения модуля упругости при сжатии (897,4 МПа), твердости по Бринеллю (40,8 МПа) и числа упругости (76,9 %). Показано, что превышение оптимального содержания БКНС приводит к значительному снижению механических характеристик вследствие агрегации частиц добавки и нарушения межфазного взаимодействия в композите. Особый интерес представляет выявленное улучшение гидрофобных свойств композитов – водопоглощение снижается на 13 % при увеличении концентрации БКНС от 11,8 до 28,6 мас. %. Отмечен характерный антагонизм между статическими и динамическими характеристиками: увеличение жесткости и прочности сопровождается закономерным снижением ударной вязкости. Результаты работы демонстрируют перспективность использования БКНС в качестве эффективного многофункционального модификатора для комплексного улучшения эксплуатационных свойств древесно-полимерных композитов. Полученные данные представляют практический интерес для разработки новых составов материалов с заданными характеристиками для различных промышленности.

А. А. Baev, А. Е. Shkuro, Т. В. Yakubova,
О. Ф. Shishlov

EFFECT OF BROMINATED CARDANOL NOVOLAC RESIN ON THE PROPERTIES OF WOOD-POLYMER COMPOSITES BASED ON POLYETHYLENE

Keywords: brominated cardanol resin, novolac resin, low-density polyethylene, WPC, composite, physical and mechanical properties.

The paper presents the results of a comprehensive study of the effect of brominated cardanol novolac resin (BCN) content on the physicomechanical and performance properties of wood-polymer composites (WPC) based on high-density polyethylene. Experimental studies were conducted in a wide range of BCN concentrations from 11.8% to 28.6% using modern testing methods. A complex and nonlinear effect of the modifying additive on the key characteristics of the composites was established. The research results revealed a pronounced dependence of the mechanical properties on the BCN content. The optimal concentration of the modifying additive was determined to be 21.1%, at which the maximum values of the compressive modulus (897.4 MPa), Brinell hardness (40.8 MPa) and elasticity number (76.9%) are achieved. It is shown that exceeding the optimal content of BCNS leads to a significant decrease in mechanical characteristics due to aggregation of additive particles and disruption of interphase interaction in the composite. Of particular interest is the identified improvement in the hydrophobic properties of the composites - water absorption decreases by 13% with an increase in the concentration of BCNS from 11.8% to 28.6%. A characteristic compromise between static and dynamic characteristics is noted: an increase in rigidity and strength is accompanied by a natural decrease in impact toughness. The results of the work demonstrate the promise of using BCNS as an effective multifunctional modifier for comprehensive improvement of the performance properties of wood-polymer composites. The data obtained are of practical interest for the development of new compositions of materials with specified characteristics for various industries.

Введение

Карданол, получаемый из скорлупы кешью, представляет ценное возобновляемое сырьё для химической промышленности благодаря сочетанию фенольной группы и ненасыщенной боковой цепи [1-3]. Он находит применение в производстве смол, клеев, красок [4-7], фармацевтике [8] и антикоррозионных покрытиях [9]. Особый интерес представляют его галогенпроизводные, используемые в качестве антипиренов для полимеров и древесины [10-12].

Исследования [13] подтвердили эффективность бромированных производных карданола как антипиренов для древесных материалов. Бромирование (рис. 1)

проводят при 0°C в хлороформе с последующей нейтрализацией и удалением растворителя. ИК-спектроскопия и ЯМР подтверждают образование С-Br связей. Термолиз происходит в две стадии: сначала удаляется бром из алкильных цепей, затем из ароматического ядра.

Испытания по ГОСТ Р 53292-2009 показали, что образцы древесно-стружечных плит (ДСТП), обработанные бромированным карданолом, получили высший класс огнезащитной эффективности. Однако при горении такие антипирены выделяют токсичные HBr и CO₂, а также относятся к стойким органическим загрязнителям [14].

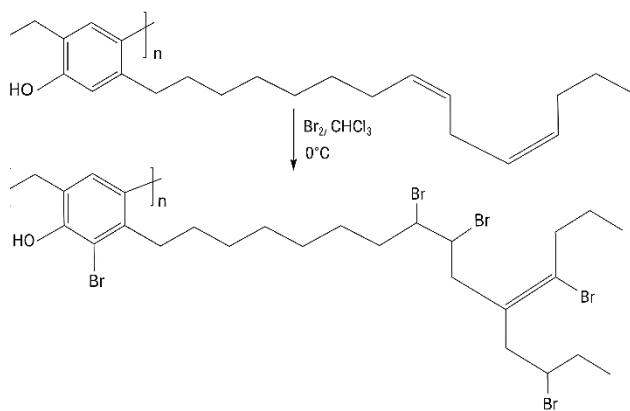


Рис. 1 – Реакция бромирования карданольной новолачной смолы

Fig. 1 – Bromination reaction of cardanol novolac resin

Решение проблемы найдено в использовании высокомолекулярных бромированных новолачных карданольных смол (БНКС) [15]. ДСтП с БНКС показали потерю массы всего 4% против 71% у эталона, время самостоятельного горения сократилось до 63 секунд. БНКС одновременно выполняет функции адгезива и антипирена.

Исследования композитов на основе ПВХ и древесной муки [16] показали, что оптимальное содержание БНКС составляет 6 мас.%. Оно обеспечивает:

- двукратное сокращение времени горения образца;
- снижение потери массы после испытаний на огнестойкость на 30%;
- уменьшение средней длины участка, поврежденного огнем, на 20 %.

БНКС доказала эффективность как антипирен для древесно-полимерных композитов, однако требуются дальнейшие исследования её влияния на физико-механические свойства материалов.

Цель настоящей работы – исследование влияния содержания бромированной карданольной новолачной смолы (БНКС) на физико-механические свойства древесно-полимерных композитов на основе полиэтилена низкого давления с целью разработки эффективного модифицирующего состава.

Экспериментальная часть

В качестве полимерной матрицы использовали полиэтилен низкого давления марки 273 (ТУ 2243-104-00203335-2005); в качестве наполнителя – древесную муку (ДМ) марки 180 (ГОСТ 16361-87). В качестве модифицирующей добавки была использована бромированная новолачная карданольная смола (БНКС). Свойства использованной БНКС: среднемассовая молекулярная масса (M_w) 4056 г/моль; среднечисловая молекулярная масса (M_n) 1792 г/моль; полидисперсность (M_w/M_n) 2,26; динамическая вязкость 62100 мПа·с при 75 °C; содержание брома – 52,8%

Смешение компонентов производилось на вальцах марки ПД-320-160/160 при 180 °C. Образцы для испытаний изготавливали методом горячего прессования при температуре 170 °C и давлении 5 МПа. Рецептуры композитов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Рецептуры композитов

Table 1 – Formulations of composites

№	Содержание компонента, мас. %		
	ПЭНД	ДМ	БНКС
1	58,8	29,4	11,8
2	55,6	27,8	16,7
3	52,6	26,3	21,1
4	50,0	25,0	25,0
5	47,6	23,8	28,6

У полученных образцов определяли плотность, твердость (ГОСТ 4670-67), модуль упругости (ГОСТ 4670-67), и пластичность (как отношение пластической деформации к полной), прочность при изгибе (ГОСТ 17036-71), ударную вязкость (ГОСТ 17036-71) и водопоглощение (ГОСТ 19592).

Результаты и обсуждение

Результаты испытаний физико-механических свойств композитов на основе полиэтилена низкого давления и древесной муки с добавками БНКС представлены на рисунках 2-5.

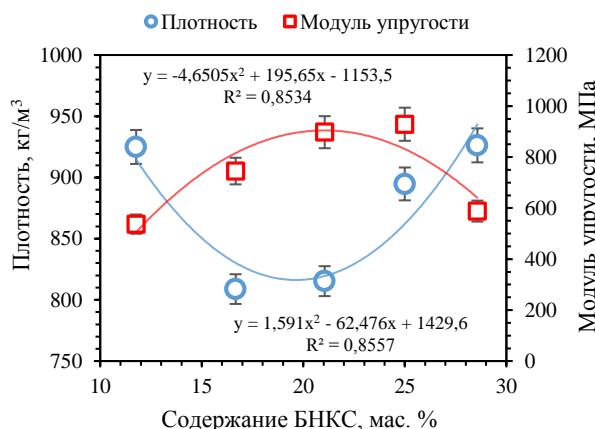


Рис. 2 – Зависимость плотности и модуля упругости при сжатии от содержания БНКС

Fig. 2 – Dependence of density and modulus of elasticity under compression on the content of BNCR

Экспериментальные данные демонстрируют сложный характер влияния концентрации модифицирующей добавки БНКС на основные структурно-механические характеристики композита.

Плотность композиционного материала не показывает выраженной монотонной зависимости от содержания БНКС. Значения данного показателя колеблются в диапазоне 809-926 кг/м³. Минимальные значения плотности наблюдаются при содержании модифицирующей добавки 16,7% и 21,1%, что может свидетельствовать о некотором вспенивании материала или изменении степени кристалличности полимерной матрицы при данных концентрациях.

Напротив, модуль упругости при сжатии демонстрирует четко выраженный экстремальный характер

зависимости. Максимальное значение модуля упругости (897,4 МПа) достигается при содержании БНКС 21,1%. Данный факт свидетельствует об эффективном упрочняющем действии модифицирующей добавки, которая при оптимальной концентрации формирует в полимерной матрице жесткий каркас, устойчивый к компрессионным нагрузкам.

Последующее увеличение содержания БНКС до 25,0% и особенно до 28,6% приводит к значительному снижению модуля упругости (до 588,0 МПа), что является следствием агрегации частиц модифицирующей добавки и ухудшения ее дисперсности в объеме композита. Наблюдаемый экстремум свидетельствует о достижении предельной концентрации, выше которой нарушается однородность системы и ухудшаются прочностные характеристики материала.

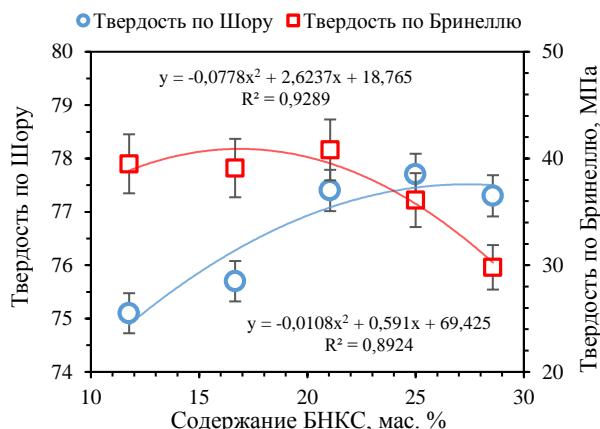


Рис. 3 – Зависимость твердости по Шору и твердости по Бринеллю от содержания БНКС

Fig. 3 – Dependence of Shore hardness and Brinell hardness on the content of BNCR

Анализ показателей твердости выявляет различные аспекты влияния модифицирующей добавки БНКС на поверхностные и объемные механические свойства композита.

Твердость по Шору (метод Д) демонстрирует высокую стабильность при варьировании содержания БНКС в составе композита. Значения данного показателя сохраняются в узком диапазоне 74,7-77,7 условных единиц, что свидетельствует о сохранении эластично-упругих характеристик поверхности материала при введении модифицирующей добавки. Незначительное увеличение показателя с ростом концентрации БНКС до 25,0% может быть связано с упрочнением поверхностного слоя композита.

Напротив, твердость по Бринеллю демонстрирует выраженную экстремальную зависимость от содержания БНКС. Максимальное значение этого показателя (40,8 МПа) достигается при содержании модифицирующей добавки 21,1%, что согласуется с выявленным ранее оптимумом для модуля упругости. Данный факт подтверждает эффективность БНКС как модификатора, повышающего сопротивление материала локальным пластическим деформациям.

Резкое снижение твердости по Бринеллю на 27% (до 29,8 МПа) при увеличении содержания БНКС до

28,6% указывает на нарушение структурной целостности композита. Это явление объясняется превышением оптимальной концентрации модифицирующей добавки, приводящим к агрегации частиц и ухудшению межфазного взаимодействия в системе полимер-наполнитель.

Сравнительный анализ двух методов измерения твердости позволяет заключить, что модифицирующая добавка БНКС оказывает более значительное влияние на объемные механические характеристики материала (твердость по Бринеллю), в то время как поверхностные свойства (твердость по Шору) остаются стабильными во всем исследованном диапазоне концентраций.

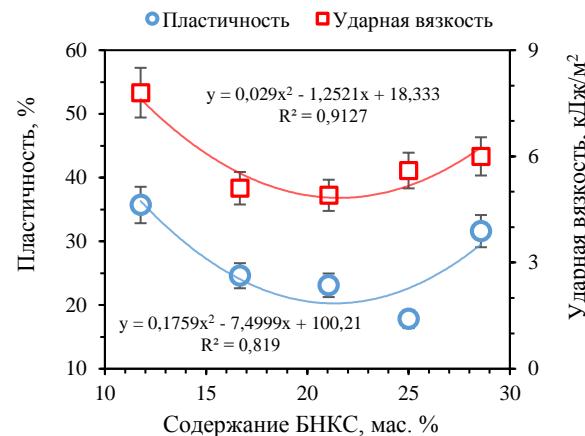


Рис. 4 – Зависимость пластиичности и ударной вязкости от содержания БНКС

Fig. 4 – Dependence of plasticity and impact toughness on the content of BNCR

Пластиичность материала демонстрирует выраженную экстремальную зависимость от содержания БНКС. Минимальное значение пластиичности (23,1%) наблюдается при оптимальной концентрации модифицирующей добавки 21,1%, что свидетельствует о преимущественно упругом характере деформирования материала в данных условиях. Данный факт коррелирует с максимальными значениями модуля упругости и твердости по Бринеллю, подтверждая формирование жесткой структурной сетки при указанной концентрации.

Ударная вязкость показывает устойчивую тенденцию к снижению по мере увеличения содержания БНКС. Значение данного показателя уменьшается с 7,8 кДж/м² при содержании добавки 11,8% до 5,6 кДж/м² при 28,6% БНКС. Наблюданное снижение ударной вязкости на 28% свидетельствует о повышении хрупкости композита с ростом содержания модифицирующей добавки. Данный эффект является характерным для наполненных полимерных систем и объясняется созданием концентраторов напряжений и снижением способности материала к пластической деформации при высокоскоростном нагружении.

Введение БНКС приводит к классическому компромиссу между статической и динамической прочностью: увеличение жесткости и модуля упругости сопровождается снижением сопротивления ударным нагрузкам. Оптимальное сочетание характеристик достигается при содержании модифицирующей добавки

21,1%, где минимальное значение пластичности соответствует максимальным показателям статической прочности при допустимом уровне ударной вязкости.

Прочность при изгибе демонстрирует устойчивую положительную динамику при увеличении содержания БНКС в составе композита. Значение данного показателя возрастает с 18,9 МПа до 25,1 МПа при увеличении концентрации модифицирующей добавки с 11,8% до 25,0%. Наблюдаемый рост прочности на 33% свидетельствует об эффективном упрочняющем действии БНКС, способствующем повышению сопротивления материала изгибающим нагрузкам. Незначительное снижение прочности при изгибе до 23,5 МПа при дальнейшем увеличении содержания добавки до 28,6% согласуется с выявленной ранее общей тенденцией ухудшения механических характеристик при превышении оптимальной концентрации модифицирующей добавки.

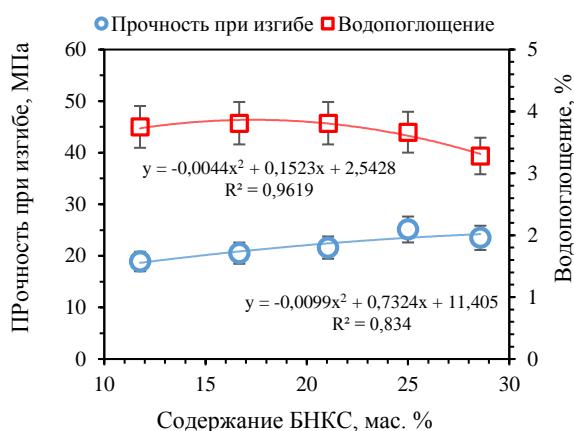


Рис. 5 – Зависимость прочности при изгибе водопоглощения за 7 суток от содержания БНКС

Fig. 5 – Dependence of bending strength and water absorption for 7 days on the content of BNCR

Водопоглощение материала в течение 7 суток демонстрирует выраженную отрицательную зависимость от содержания БНКС. Значение данного показателя последовательно снижается с 3,8% до 3,3% по мере увеличения концентрации модифицирующей добавки с 11,8% до 28,6%. Наблюданное снижение водопоглощения на 13% свидетельствует о проявлении гидрофобных свойств БНКС и ее способности уменьшать смачиваемость поверхности композита. Данный эффект может быть связан как с собственными гидрофобными характеристиками модифицирующей добавки, так и с ее влиянием на уплотнение структуры материала и уменьшение количества открытых пор и капилляров.

Сопоставление полученных зависимостей показывает разнонаправленное влияние концентрации БНКС на исследуемые характеристики. В то время как максимальные показатели прочности при изгибе достигаются при содержании модифицирующей добавки 25,0%, наименьшее водопоглощение наблюдается при максимальной исследованной концентрации 28,6%. Данное обстоятельство указывает на необходимость выбора оптимальной концентрации БНКС в зависимости от приоритетных требований к эксплуатационным характеристикам материала.

Заключение

Проведенные исследования выявили комплексный характер влияния бромированной карданольной новолачной смолы на свойства древесно-полимерных композитов на основе полиэтилена. Установлено, что оптимальная концентрация БНКС составляет 21,1%, при которой достигаются максимальные значения твердости по Бринеллю (40,8 МПа), модуля упругости при сжатии (897,4 МПа) и числа упругости (76,9%). Дальнейшее увеличение содержания модифицирующей добавки до 28,6% приводит к агрегации частиц и ухудшению механических характеристик композита.

Выявленное снижение ударной вязкости с ростом доли БНКС свидетельствует о характерном компромиссе между статической и динамической прочностью. Дополнительным положительным эффектом является устойчивое снижение водопоглощения с 3,8% до 3,3% при увеличении концентрации добавки, что указывает на ее гидрофобизирующие свойства.

Таким образом, БНКС является эффективным модификатором, комплексно улучшающим механические и эксплуатационные свойства древесно-полимерных композитов. Для практического применения рекомендуется использовать БНКС в комплексе с модификаторами ударной вязкости либо выбирать ее концентрацию исходя из компромисса между требуемой жесткостью и ударной вязкостью конечного продукта.

Литература

1. B. Briou, L. Jégo, T.D.d. Miguel, N. Duguet, S. Caillol, RSC Sustainability, **1**, 4, 994-1005 (2023).
2. S. Caillol, European Polymer Journal, **193**, 112096 (2023).
3. H. Tang, L. Zhou, X. Bian, T. Wang, L. Feng, B. Zhang, Y. Liu, X. Chen, Materials Letters, **313**, 131777 (2022).
4. M. Denis, C. Toteé, D. Le Borgne, S. Caillol, C. Negrell, Progress in Organic Coatings, **172**, 107087 (2022).
5. J. Liu, X. Su, Y. Nan, Z. Wu, R. Liu, Progress in Organic Coatings, **151**, 106035 (2021).
6. G. Liu, C. Jin, S. Huo, Z. Kong, F. Chu, International Journal of Biological Macromolecules, **193**, 1400-1408 (2021).
7. L.G. Marinelli, R.A. Ruseckaite, E.M. Ciannamea, International Journal of Adhesion and Adhesives, **138**, 103915 (2025).
8. J. Kühlborn, J. Groß, T. Opatz, Natural Product Reports, **37**, 3, 380–424 (2020).
9. S. Masood, S. Khan, A. Ghosal, M. Alam, D. Rana, F. Zafar, N. Nishat, Progress in Organic Coatings, **174**, 107304 (2023).
10. W. Guo, X. Wang, J. Huang, X. Mu, W. Cai, L. Song, Y. Hu, Chemical Engineering Journal, **423**, 130192 (2021).
11. J. Huang, W. Guo, X. Wang, H. Niu, L. Song, Y. Hu, Composites Communications, **27**, 100904 (2021).
12. Y. Li, H.-X. Niu, H.-R. Jiang, C. Ma, Y. Yan, H.-J. Shi, K.-S. Zhou, Y. Hu, X. Wang, Industrial Crops and Products, **233**, 121386 (2025).
13. О.Ф. Шишлов, С.А. Дождиков, О.С. Ельцов и др., Все материалы. Энциклопедический справочник, 10, 47–55 (2013).
14. A. De la Torre, M. Concejero, M. Martinez, J. Environ. Sci. (China), **24**, 3, 558–563 (2012).
15. O.F. Shishlov, S.A. Dozhidkov, O.S. Eltsov et al., Polymer Science, Series D, **7**, 3, 238–245 (2014).
16. А.А. Баев, А.Е. Шкуро, О.Ф. Шишлов, М.А. Красильникова, Деревообрабатывающая промышленность, 2, 86–94 (2025).

References

- 1.B. Briou, L. Jégo, T.D.d. Miguel, N. Duguet, S. Caillol, RSC Sustainability, **1**, 4, 994-1005 (2023).
- 2.S. Caillol, European Polymer Journal, **193**, 112096 (2023).
- 3.H. Tang, L. Zhou, X. Bian, T. Wang, L. Feng, B. Zhang, Y. Liu, X. Chen, Materials Letters, **313**, 131777 (2022).
- 4.M. Denis, C. Totee, D. Le Borgne, S. Caillol, C. Negrell, Progress in Organic Coatings, **172**, 107087 (2022).
- 5.J. Liu, X. Su, Y. Nan, Z. Wu, R. Liu, Progress in Organic Coatings, **151**, 106035 (2021).
- 6.G. Liu, C. Jin, S. Huo, Z. Kong, F. Chu, International Journal of Biological Macromolecules, **193**, 1400-1408 (2021).
- 7.L.G. Marinelli, R.A. Ruseckaite, E.M. Ciannamea, International Journal of Adhesion and Adhesives, **138**, 103915 (2025).
- 8.J. Kühlborn, J. Groß, T. Opatz, Natural Product Reports, **37**, 3, 380-424 (2020).
- 9.S. Masood, S. Khan, A. Ghosal, M. Alam, D. Rana, F. Zafar, N. Nishat, Progress in Organic Coatings, **174**, 107304 (2023).
- 10.W. Guo, X. Wang, J. Huang, X. Mu, W. Cai, L. Song, Y. Hu, Chemical Engineering Journal, **423**, 130192 (2021).
- 11.J. Huang, W. Guo, X. Wang, H. Niu, L. Song, Y. Hu, Composites Communications, **27**, 100904 (2021).
- 12.Y. Li, H.-X. Niu, H.-R. Jiang, C. Ma, Y. Yan, H.-J. Shi, K.-S. Zhou, Y. Hu, X. Wang, Industrial Crops and Products, **233**, 121386 (2025).
- 13.O.F. Shishlov, S.A. Dozhikov, O.S. Yeltsov et al., All Materials. Encyclopedic Reference Book, 10, 47-55 (2013).
- 14.A. De la Torre, M. Concejero, M. Martinez, J. Environ. Sci. (China), **24**, 3, 558-563 (2012).
- 15.O.F. Shishlov, S.A. Dozhikov, O.S. Eltsov et al., Polymer Science, Series D, **7**, 3, 238-245 (2014).
- 16.A.A. Baev, A.E. Shkuro, O.F. Shishlov, M.A. Krasilnikova, Woodworking Industry, 2, 86-94 (2025).

© А. А. Баев – адъюнкт, Уральский институт государственной противопожарной службы (УИ ГПС) МЧС России, Екатеринбург, Россия, pancho.99@inbox.ru; А. Е. Шкуро – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры Технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров (ТЦБПиПП), Уральский государственный лесотехнический университет (УГЛТУ), Екатеринбург, zj@weburg.me; Т. В. Якубова – кандидат химических наук, доцент кафедры Химии и процессов горения, УИ ГПС МЧС России, tatanaakubova71723@gmail.com; О. Ф. Шишлов – доктор технических наук, профессор, кафедра ТЦБПиПП, УГЛТУ, shishlov@ucp.ru.

© A. A. Baev – Adjunct, Ural Institute of State Fire Service (UI SFS) of the Ministry of Emergency Situations of Russia, Yekaterinburg, Russia, pancho.99@inbox.ru; A. E. Shkuro – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Associate Professor, Professor of the Department of Pulp and Paper Production and Polymer Processing Technologies (PPP&PPT), Ural State Forestry University (USFU), Yekaterinburg, Russia, zj@weburg.me; T. V. Yakubova – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, Department of Chemistry and Combustion Processes, UI SFS of the Ministry of Emergency Situations of Russia, tatanaakubova71723@gmail.com; O. F. Shishlov – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, the PPP&PPT department, USFU, shishlov@ucp.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 28.08.25.

Дата принятия рукописи в печать – 30.10.25.