УДК 674.815 DOI: 10.18324/2077-5415-2018-1-100-104

Получение и свойства плит OSB с фенолкарданолформальдегидными связующими

Н.С. Баулина[1 a], О.Ф. Шишлов[1 b], В.В. Глухих[2 c]

[1]ПАО «Уралхимпласт», Северное шоссе 21, Нижний Тагил, Россия
[2]Уральский государственный лесотехнический университет, ул. Сибирский тракт 37, Екатеринбург, Россия
[a]N.Baulina@ucp.ru, [b]O.Shishlov@ucp.ru, [c]gvictor@e1.ru
[a]https://orcid.org/0000-0001-5505-4143, [b]https://orcid.org/0000-0002-4656-5969,
[c]https://orcid.org/0000-0001-6120-1867
Статья поступила 15.01.2018, принята 2.02.2018

В связи с истощением ресурсов нефти и природного газа в мире проводятся научные исследования по замене синтетических химических соединений на вещества, получаемые из возобновляемых растительных ресурсов. Среди полимерных связующих, используемых для производства древесных композиционных материалов (древесностружечных и древесноволокнистых плит, фанеры, древесно-слоистых пластиков), значительную долю составляют водорастворимые резольные фенолформальдегидные смолы (ФФС). Постоянный рост цен на синтетический фенол пропорционально ценам на нефть приводит к необходимости решения актуальной задачи сегодняшнего дня по снижению себестоимости производства ФФС. В статье рассматриваются вопросы о возможности использования для производства древесностружечных плит с ориентированной крупноразмерной стружкой (OSB, ОСП) фенолформальдегидных связующих, полученных с частичной заменой синтетического фенола на карданол (мета-алкилфенол, выделяемый из жидкости скорлупы орехов кешью). Для этого в ПАО «Уралхимпласт» (Нижний Тагил, Россия) были получены лабораторные образцы водорастворимых резольных фенолкарданолформальдегидных смол с частичной заменой при их синтезе синтетического фенола на 7,5 и 15 мас. % карданола. Полученные карданолсодержащие смолы по свойствам не отличаются от фенолформальдегидных смол, традиционно использующихся для производства древесных плит. В работе как поисковое исследование было оценено влияние на свойства плит OSB двух технологических факторов — расхода смолы и степени замещения в ФФС синтетического фенола на карданол. Для этого был проведен полный двухфакторный трехуровневый эксперимент по композиционному плану Коно. Регрессионный анализ результатов эксперимента показал, что, с доверительной вероятностью 0,95, замена при синтезе смол синтетического фенола на карданол до 15 мас. % не влияет на свойства этих плит. Полученные фенолкарданолформальдегидные смолы можно рекомендовать к опытно-промышленной проверке при производстве плит OSB.

Ключевые слова: плиты OSB; фенолкарданолформальдегидные смолы; получение; свойства.

Production and properties of OSB with phenolcardanolformaldehyde rezins

N.S. Baulina[1a], O.F. Shishlov[1b], V.V. Glukhikh[2c]

[1]JSC "Uralchimplast"; 21, Severnoye shosse, Nizhny Tagil, Russia
[2]Ural State Forest Engineering University; 37, Sibirsky tract, Yekaterinburg, Russia
[a]N.Baulina@ucp.ru, [b]O.Shishlov@ucp.ru, [c]gvictor@e1.ru
[a]https://orcid.org/0000-0001-5505-4143, [b]https://orcid.org/0000-0002-4656-5969,
[c]https://orcid.org/0000-0001-6120-1867
Received 15.01.2018, accepted 2.02.2018

In connection with the depletion of oil and natural gas resources in the world, scientific research is under way to replace synthetic chemical compounds with substances derived from renewable plant resources. For the production of wood composite materials (chipboard and fiberboard, plywood, wood-laminated plastics), water-soluble resoluble phenol-formaldehyde resins (PFR) make up a significant proportion of the polymer binders used. The constant rise in prices for synthetic phenol, proportional to oil prices, leads to the need to address the urgent task of today - reducing the cost of production of the PFR. The article discusses the possibility of using phenol-formaldehyde binders obtained with the partial replacement of synthetic phenol with cardanol (meta-alkylphenol isolated from the liquor shell of cashew nuts) for production of chipboard with oriented large-scale chips (OSB, OSB). For this, laboratory samples of water-soluble resoluble phenol-cardanol-formaldehyde resins were obtained in JSC Uralchimplast (Nizhny Tagil, Russia) with partial replacement of synthetic phenol by 7.5 and 15 wt. % cardanol. The obtained cardanol-containing resins do not differ in properties from *the properties of phenol-formaldehyde resins, traditionally used for the production of wood boards. In the article, as an exploratory study, the influence of two technological factors (the consumption of resin and the degree of substitution of synthetic phenol on cardanol) on the properties of OSB slabs was assessed. For this purpose, a complete two-factor three-level experiment was performed on the Kono compositional plan. A regression analysis of the experimental results showed that, with a confidence level of 0.95, the substitution of synthetic phenol for cardanol to 15 wt. % does not affect the properties of these plates. The resulting phenol-cardanol-formaldehyde resins can be recommended for pilot testing in the production of OSB boards.*

Keywords: OSB; phenolcardanolformaldehyde resins; production; properties.

Введение

Для производства различных древесных композиционных материалов (древесностружечных и древесноволокнистых плит, фанеры, древесно-слоистых пластиков) широко используют в качестве термореактивных полимерных связующих водорастворимые резольные фенолформальдегидные смолы (ФФС). Постоянный рост цен на синтетический фенол, пропорциональный ценам на нефть, приводит к необходимости снижения себестоимости производства ФФС и поиску альтернативных для них адгезивов [1].

Одним из направлений снижения себестоимости ФФС является частичная или полная замена при синтезе смол синтетического фенола на вещества из возобновляемых растительных ресурсов — лигнины [1–7], танин [1, 2], пиролизные масла [1, 8–11] и др. Так, в работах А.А. Варфоломеева, А.Д. Синегибской, А.Ф. Гоготова установлено [5, 6], что замена при синтезе ФФС фенола на лигнинсодержащие вещества до 40 % не приводит к ухудшению качества смол и позволяет получать фанеру с высоким показателем прочности при скалывании, но только в сухом состоянии. Г.П. Плотникова, Н.П. Плотников, Е.А. Кузьминых [7] показали возможность использования гидролизного лигнина в качестве модификатора фенолформальдегидной смолы для производства клееной фанеры.

Адгезивы на основе жидких резольных фенолформальдегидных смол в большом объеме применяют при получении древесных плит ориентированной структуры из крупноразмерных древесных частиц (OSB, ОСП) [12].

С целью снижения себестоимости производства ФФС, используемых в производстве плит OSB, проводятся исследования по изучению влияния на свойства плит химического состава этих смол и различных технологических факторов. Одним из направлений таких исследований является замена при синтезе ФФС синтетического фенола на вещества из возобновляемых ресурсов (лигнин [3, 4], танин [1], соя [1]), карбамид [13]).

Установлено, что введение карданола в состав резольных фенолформальдегидных смол приводит к заметному улучшению свойств фанеры, древесно-слоистых пластиков, древесностружечных [14] и древесноволокнистых плит [15].

Карданол получают в процессе термического декарбоксилирования анакардиновой кислоты, являющейся главным компонентом жидкости скорлупы орехов кешью [16]. Карданол представляет собой метазамещенный алкилфенол с C_{15} ненасыщенным углеводородным радикалом с количеством двойных связей от одной до трех [17]. Объем его ежегодного мирового производства составляет более 450 тыс. т при меньшей цене по сравнению с синтетическим фенолом.

В данной работе была исследована возможность получения плит OSB с использованием в качестве термореактивного связующего резольных водорастворимых фенолформальдегидных смол, изготовленных с частичной заменой синтетического фенола на карданол.

Экспериментальная часть. В научно-исследовательском центре ПАО «Уралхимпласт» были изготовлены лабораторные образцы фенолкарданолформальдегидных смол с заменой 0; 7,5; 15 мас. % фенола на карданол при мольном соотношении фенолы (фенол + карданол): формальдегид 1:2,33 (марки смол соответственно СФЖ-OSB, СФЖ-OSB 7,5К и СФЖ-OSB 15К). Синтез смол вели в соответствии с действующим на ПАО «Уралхимпласт» технологическим регламентом № 071294, до достижения вязкости по вискозиметру ВЗ-246 30-35 с при 20 °С. Свойства полученных образцов смол представлены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства фенолформальдегидных смол

Наименование показателя	Результаты испытаний смол, *марка*		
	СФЖ-OSB	СФЖ-OSB 7,5К	СФЖ-OSB 15К
Условная вязкость по ВЗ-246, *с*	31	32	35
Массовая доля нелетучих веществ, *%*	44,5	44,4	44,5
Массовая доля щелочи, *%*	5,54	5,57	5,64
Массовая доля свободного фенола, *%*	0,05	0	0
Массовая доля свободного формальдегида, *%*	0,05	0	0

Полученные образцы смол использовали для изготовления лабораторных образцов плит OSB толщиной 10 мм с плотностью 700–750 кг/м^3.

В качестве стрендов использовали сухую древесную стружку, полученную на предприятии по изготовлению плит OSB (ИП глава КФХ А.Ф. Невзоров, п. Сычево, Курганская область), с абсолютной влажностью 4–5 % с массовой долей древесины хвойных пород 40 % и древесины лиственных пород — 60 %.

Средние размеры стружки составляли: длина 40–80 мм, ширина 20–30 мм, толщина 0,5–0,8 мм.

На каждый слой стружки при формировании древесно-стружечного ковра вручную распыляли расчетное количество смолы с массовым соотношением наружных и внутреннего слоя 50:50. Крупная стружка укладывалась в наружные слои плиты в одном направлении, а более мелкая стружка — во внутренний слой, в перпендикулярном направлении.

После холодной подпрессовки ковра в течение 1 мин при давлении 1 МПа проводили горячее прессование полученного древесностружечного брикета в течение 11 мин при температуре греющих плит пресса 180–190 °С по трехступенчатой диаграмме прессования с максимальным давлением 2 МПа. После завершения горячего прессования полученную плиту OSB выдерживали до испытаний в комнатных условиях в течение 3-х суток.

Результаты экспериментов и их анализ. Для изучения влияния технологических факторов на свойства плит OSB был проведен трехуровневый полный двухфакторный эксперимент по плану, который относится к D-оптимальным планам Коно (план Ко-2).

Планы Коно обладают хорошими статистическими характеристиками и экономны по числу экспериментов [18]. Области изменения входных факторов представлены в табл. 2, план и результаты эксперимента — в табл. 3.

Таблица 2

Области изменения входных факторов

Входные факторы	Натуральные значения входных факторов (Z_i) при их следующих нормализованных значениях (x_i)		
	x_i = –1	x_i = 0	x_i = +1
Расход смолы, Z_1, мас. % сухой смолы от сухой стружки	12	14	16
Степень замещения фенола на карданол в фенолкарданолформальдегидной смоле, Z_2, мас. %	0	7,5	15

Таблица 3

План и результаты эксперимента

Номер опыта	x_1	x_2	Z_1, %	Z_2, %	σ, МПа	S_2, %	S_{24}, %	W_2, %	W_{24}, %
1	+1	+1	16	15	23,8	29	32	70	92
2	–1	+1	12	15	11,4	51	54	90	106
3	+1	–1	16	0	23,6	43	47	87	102
4	–1	–1	12	0	14,3	27	27	88	110
5	+1	0	16	7,5	22,2	29	34	67	86
6	–1	0	12	7,5	20,2	27	28	93	114
7	0	+1	14	15	15,2	35	34	74	92
8	0	–1	14	0	18,3	24	25	91	110
9	0	0	14	7,5	19,5	23	25	90	110

За выходные параметры были взяты следующие свойства плит OSB:

σ — прочность при изгибе по главной оси плиты, *МПа*;

S_2 — разбухание в воде по толщине за 2 ч; *отн. %*;

S_{24} — разбухание в воде по толщине за 24 ч; *отн. %*;

W_2 — водопоглощение за 2 ч; *мас. %*;

W_{24} — водопоглощение за 24 ч; *мас. %*.

Для оценки случайных ошибок измерений свойств плит OSB опыт № 8 был повторен. Результаты статистических расчетов приведены в табл. 4.

Экспериментально-статистическую модель свойства плиты OSB ($\hat{y}$) представляли в виде следующего регрессионного полинома 2-й степени:

$$\hat{y} = b_0 + b_1 Z_1 + b_2 Z_2 + b_{12} Z_1 Z_2 + b_{11} Z_1^2 + b_{22} Z_2^2,$$

где b_0 — свободный член (постоянная регрессии); b_1, b_2, b_{12}, b_{11}, b_{22} — коэффициенты, учитывающие соответственно линейное, парное и квадратичное влияние входных факторов; Z_1, Z_2, — натуральные значения входных факторов.

Для полученных результатов эксперимента (табл. 3) был проведен классический регрессионный анализ с доверительной вероятностью 0,95 с использованием программы MS Excel при последовательном пошаговом исключении из полинома членов с коэффициентами, имеющими наибольшее значение статистического параметра «Р-значение» [19], превышающее величину 0,05.

Были получены следующие адекватные уравнения регрессии со значимыми регрессионными коэффициентами:

$\sigma = 1{,}3Z_1$ ($R^2 = 0{,}980$);

$S_2 = 7{,}8Z_1 - 0{,}39Z_1^2$ ($R^2 = 0{,}952$);

$S_{24} = 8{,}7Z_1 - 0{,}45Z_1^2$ ($R^2 = 0{,}955$);

$W_2 = 16Z_1 - 0{,}71Z_1^2$ ($R^2 = 0{,}993$);

$W_{24} = 19{,}1Z_1 - 0{,}83Z_1^2$ ($R^2 = 0{,}996$).

Результаты регрессионного анализа показали, что в исследованной факторной области с увеличением расхода смолы (независимо от содержания в ней карданола) улучшаются регламентируемые межгосударственным и российским стандартами [12, 13] показатели прочности плит OSB при изгибе и разбухании в воде за 24 ч (рис. 1).

Таблица 4

Статистические параметры результатов измерений свойств плит OSB

Статистические параметры	Свойства плит OSB				
	σ, МПа	S_2, %	S_{24}, %	W_2, %	W_{24}, %
Среднее арифметическое значение свойства плиты OSB ($\bar{y}$)	18	24	26	91	110
Выборочное абсолютное стандартное отклонение среднего арифметического значения ($S_{\bar{y}}$)	2	2	2	6	5

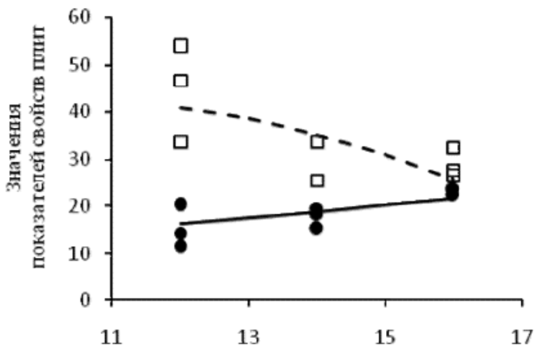

Рис. 1. Зависимости свойств плит OSB от расхода смол и экспериментальные данные: ─ , ● (σ, МПа); - - , □ (S_{24}, %)

Таким образом, замена при синтезе смол синтетического фенола на карданол до 15 мас. % не ухудшает изученные свойства плит OSB. Полученные водорастворимые резольные фенолкарданолформальдегидные смолы могут найти практическое применение при производстве плит ориентированной структуры из крупноразмерных древесных частиц.

Заключение

1. Результаты регрессионного анализа зависимости свойств плит OSB с водорастворимыми резольными фенолформальдегидными связующими от значений двух технологических факторов (расхода смолы и доли карданола в фенолах смолы) показали, что с доверительной вероятностью 0,95 замена при синтезе смол синтетического фенола на карданол до 15 мас. % не влияет на свойства этих плит.

2. По результатам проведенных исследований можно рекомендовать полученные фенолкарданолформальдегидные смолы к опытно-промышленной проверке при производстве плит OSB.

Литература

1. Sellers T. Jr. Wood adhesive innovations and applications in North America // Forest Prod. J. 2001. Vol. 51. P. 12-22.

2. Pizzi A. Handbook of Adhesive Technology: Second Edition, Revised and Expanded. New York, Basel: CRC Press, 2003. P. 672.

3. Oh Y.S. Evaluation of phenol–formaldehyde OSB resins modified with lignin residues from acid hydrolyzed waste newsprint // Forest Prod. J. 1994. Vol. 44. P. 25-29.

4. Sukhbaatar B. Use of lignin separated from bio-oil in oriented strand board binder phenol-formaldehyde resins // BioResources. 2009. Vol. 4. P. 789-804.

5. Гоготов А.Ф., Варфоломеев А.А., Синегибская А.Д., Ерзикова Л.А., Каницкая Л.В., Рохин А.В. Способ получения лигнофенолоформальдегидной смолы: пат. 2423390 Рос. Федерация. № 2009129419/04; завл. 30.07.09; опубл. 07.10.11, Бюл. № 19.

6. Варфоломеев А.А. Разработка экологически безопасных феноло-формальдегидных смол, модифицированных техническими лигнинами: автореф. дис. … канд. хим. наук. Красноярск, 2009. 20 с.

7. Плотникова Г.П. Применение гидролизного лигнина в производстве древесно-полимерных композитов // Системы Методы Технологии. 2013. № 4. С. 133-138.

8. Lu K.T. Substitution of phenol in phenol-formaldehyde (PF) resins by wood tar for plywood adhesives // Holzforschung. 2013. Vol. 67, № 4. P. 413-419.

9. Chaouch M. Bio-oil from whole-tree feedstock in resol-type phenolic resins // J. Appl. Polym. Sci. 2014. Vol. 131, № 6. 40014 p.

10. Грачев А. Н. Прочность клеевого шва резольной фенолформальдегидной смолы при модификации продуктами быстрого пиролиза древесины // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2014. Т. 17, № 16. С. 28-30.

11. Lee Y.Y. Properties of molding plates made with various matrices impregnated with PF and liquefied wood-based PF resins // Holzforschung. 2014. Vol. 68, № 1. P. 37-43.

12. Gardziella A. Phenolic Resins: Chemistry, Applica-tions, Standardization, Safety and Ecology // Springer Science & Business Media. 2013. P. 566.

13. Oh Y.S. Properties of oriented strandboard bonded with phenol–urea–formaldehyde resin // J. Tropical Forest Sci. 2015. Vol. 27. P. 222–226.

14. Шишлов О.Ф. Получение и свойства древесных композитов с новыми карданолсодержащими адгезивами: дис. ... д-ра техн. наук. Екатеринбург, 2015. 385 с.

15. Баулина Н.С. Получение и свойства древесноволокнистых плит с фенолкарданолформальдегидными адгезивами // Клеи, герметики, технологии. 2016. № 6. С. 29-34.

16. Risfaheri T.T. Isolation of cardanol from cashew nut shell liquid using the vacuum distillation method // Indonesian J. of Agriculture. 2009. № 2. P. 11-20.

17. Tyman J.H.P. Non-isoprenoid long chain phenols // Chem. Soc. Rev. 1979. № 8. P. 499-537.

18. Рузинов Л.П. Статистические методы оптимизации химических процессов. М.: Химия, 1972. 200 с.

19. Вадзинский Р. Статистические вычисления в среде Excel. СПб.: Питер, 2008. 608 с.

20. ГОСТ 32567-2013. Плиты древесные с ориентированной стружкой. Технические условия [Электронный ресурс] Техн. условия. Введ.01.07.2014. Доступ из справ.- правовой системы «Консультант Плюс».

21. ГОСТ Р56309-2014. Плиты древесные строительные с ориентированной стружкой. Технические условия [Электронный ресурс]. Введ. 01.07.2015. Доступ из справ.- правовой системы «Консультант Плюс».

References

1. Sellers T.Jr. Wood adhesive innovations and applications in North America // Forest Prod. J. 2001. Vol. 51. P. 12-22.

2. Pizzi A. Handbook of Adhesive Technology: Second Edition, Revised and Expanded. New York, Basel: CRC Press, 2003. P. 672.

3. Oh Y.S. Evaluation of phenol-formaldehyde OSB resins modified with lignin residues from acid hydrolyzed waste newsprint // Forest Prod. J. 1994. Vol. 44. P. 25-29.

4. Sukhbaatar B. Use of lignin separated from bio-oil in oriented strand board binder phenol-formaldehyde resins // BioResources. 2009. Vol. 4. P. 789-804.

5. Gogotov A.F., Varfolomeev A.A., Sinegibskaya A.D., Erzikova L.A., Kanitskaya L.V., Rokhin A.V. Method of produsing lingo-phenol-formaldehyde resin: pat. 2423390 Ros. Federatsiya. № 2009129419/04; zavl. 30.07.09; opubl. 07.10.11, Byul. № 19.

6. Varfolomeev A.A. Development of ecologically safe phenol-formaldehyde resins modified with technical lignins: avtoref. dis. … kand. khim. nauk. Krasnoyarsk, 2009. 20 p.

7. Plotnikova G.P. Use of hydrolized lignin in wood-polymer composites production // Systems Methods Technologies. 2013. № 4. P. 133-138.

8. Lu K.T. Substitution of phenol in phenol-formaldehyde (PF) resins by wood tar for plywood adhesives // Holzforschung. 2013. Vol. 67, № 4. P. 413-419.

9. Chaouch M. Bio-oil from whole-tree feedstock in resol-type phenolic resins // J. Appl. Polym. Sci. 2014. Vol. 131, № 6. P. 40014.

10. Grachev A.N. Durability of the glue seam of resole phenol-formaldehyde resin modified with products pyrolysis of wood // Herald of Kazan Technological University (KNRTU). 2014. T. 17, № 16. P. 28-30.

11. Lee Y.Y. Properties of molding plates made with various matrices impregnated with PF and liquefied wood-based PF resins // Holzforschung. 2014. Vol. 68, № 1. P. 37-43.

12. Gardziella A. Phenolic Resins: Chemistry, Applica-tions, Standardization, Safety and Ecology // Springer Science & Business Media. 2013. P. 566.

13. Oh Y.S. Properties of oriented strandboard bonded with phenol-urea-formaldehyde resin // J. Tropical Forest Sci. 2015. Vol. 27. P. 222-226.

14. Shishlov O.F. Preparation and properties of wood composites with new cardanol containing adhesives: dis. ... d-ra tekhn. nauk. Ekaterinburg, 2015. 385 p.

15. Baulina N.S. Preparation and properties of wooden fiberboards with phenol cardanol formaldehyde adhesives // Adhesives. Sealing. Technologies. 2016. № 6. P. 29-34.

16. Risfaheri T.T. Isolation of cardanol from cashew nut shell liquid using the vacuum distillation method // Indonesian J. of Agriculture. 2009. № 2. P. 11-20.

17. Tyman J.H.P. Non-isoprenoid long chain phenols // Chem. Soc. Rev. 1979. № 8. P. 499-537.

18. Ruzinov L.P. Statistical methods optimization of chemical processes. M.: Khimiya, 1972. 200 p.

19. Vadzinskii R. Statistical calculations in the environment of Excel. SPb.: Piter, 2008. 608 p.

20. GOST 32567-2013. Wood-based panels with oriented chips. Technical conditions. [Elektronnyi resurs]. Vved.01.07.2014. Dostup iz sprav.-pravovoi sistemy «Konsul'tant Plyus».

21. GOST R56309-2014. Wood-based construction boards with oriented chips. Technical conditions. [Elektronnyi resurs]. Vved. 01.07.2015. Dostup iz sprav.-pravovoi sistemy «Konsul'tant Plyus».