

Перспективные связующие для фанеры на основе эпоксидных систем с карданолсодержащими основаниями Манниха

А.Ю. Тесленко^{1a}, О.Ф. Шишлов^{1b}, В.В. Глухих^{2c}, О.С. Ельцов^{3d}

¹ ПАО «Уралхимпласт», Северное шоссе, 21, Нижний Тагил, Россия

² Уральский государственный лесотехнический университет, ул. Сибирский Тракт, 37, Екатеринбург, Россия

³ Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, Россия

^a a.teslenko@ucp.ru, ^b o.shishlov@ucp.ru, ^c gvictor@e1.ru, ^d o.s.eltsov@urfu.ru

^a <https://orcid.org/0000-0003-2729-6393>, ^b <https://orcid.org/0000-0002-4656-5969>, ^c <https://orcid.org/0000-0001-6120-1867>,

^d <https://orcid.org/0000-0002-4681-2616>

Статья поступила 09.01.2020, принята 07.02.2020

В работе исследовались возможности применения связующих на основе эпоксидных систем с карданолсодержащими основаниями Манниха (феналкаминами) для получения фанеры. Приведены методики получения феналкамина, представлены ИК- и ЯМР-спектры полученных продуктов. Были изготовлены лабораторные образцы трехслойной березовой фанеры. Полученные образцы испытаны в соответствии с ГОСТ 9624-2009 «Древесина слоистая клееная. Метод определения предела прочности при скалывании». Рассмотрено влияние соотношения компонентов эпоксидного связующего на предел прочности скалывания по клеевому слою фанеры ($\tau_{ск}$).

Ключевые слова: карданол; феналкамин; связующие; ИК-, ЯМР-спектры; фанера.

Advanced binders for plywood based on epoxy systems with Mannich's cardanol-containing bases

A. Yu. Teslenko^{1a}, O. F. Shishlov^{1b}, V. V. Glukhikh^{2c}, O. S. Yeltsov^{3d}

¹ JSC «Uralchimplast»; 21, Severnoye Shosse, Nizhny Tagil, Russia

² Ural State Forest Engineering University; 37, Sibirsky Tract St., Yekaterinburg, Russia

³ Ural Federal University; 19, Mira St., Ekaterinburg, Russia

^a a.teslenko@ucp.ru, ^b o.shishlov@ucp.ru, ^c gvictor@e1.ru, ^d o.s.eltsov@urfu.ru

^a <https://orcid.org/0000-0003-2729-6393>, ^b <https://orcid.org/0000-0002-4656-5969>, ^c <https://orcid.org/0000-0001-6120-1867>,

^d <https://orcid.org/0000-0002-4681-2616>

Received 09.01.2020, accepted 07.02.2020

In the work, the possibilities of using binders based on epoxy systems with cardanol-containing Mannich bases (phenalkamine) to produce plywood were investigated. Methods for the preparation of phenalkamines are presented. IR and NMR spectra of the obtained products are presented. Laboratory samples of three-layer birch plywood have been made. The resulting plywood samples were tested in accordance with GOST 9624-2009 "Laminated glued wood. The method for determining the tensile strength when chipping". The influence of the ratio of the components of the epoxy binder on the tensile strength of shear on the adhesive layer of plywood ($\tau_{ск}$) is considered.

Keywords: cardanol; phenalkamine; binders; IR-, NMR spectra; plywood.

Введение. Производство полимерных древесных композиционных материалов (ДКМ) представляет собой важное направление в структуре деревообрабатывающей промышленности. Возрастающие требования к эксплуатационным и экологическим характеристикам современных древесных композитов формируют необходимость поиска и разработки новых связующих материалов. Основным недостатком традиционно используемых связующих материалов (карбамидоформальдегидные, меламиноформальдегидные, фенолоформальдегидные смолы) является их токсичность, обусловленная выделением в процессе изготовления и эксплуатации фенола, формальдегида и растворителей. Альтернативой тради-

ционно используемым связующим материалам для ДКМ могут стать эпоксидные системы [1–6] с карданолсодержащими основаниями Манниха.

В ряде работ [7–12] авторами была показана возможность получения ДКМ с использованием карданола на стадии приготовления связующего, а также улучшения физико-механических показателей ДКМ в сравнении с традиционно используемыми связующими материалами.

Карданолсодержащие основания Манниха нашли широкое применение в качестве отвердителей эпоксидных смол (ЭС) и систем на их основе. Феналкамины получают по реакции Манниха из карданола, формальдегида и амина. Карданол является природным возоб-

новляемым сырьем, выделяемым из жидкости скорлупы ореха кешью (CNSL) [13–16].

Феналкамины обладают рядом преимуществ по сравнению с традиционно используемыми отвердителями (полиэтиленполиамины, аминифенолы и др.). Благодаря наличию алкильного заместителя C_{15} и гидроксильной группы в бензольном кольце молекулы карданола, феналкамины и эпоксидные системы на их основе обладают такими свойствами, как низкая вязкость (возможность использования систем, не содержащих растворителей), низкая токсичность (3–4 класс опасности),

высокая толерантность к различным поверхностям, высокая химическая стойкость, а также способность отверждать ЭС при температурах ниже $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Получение феналкаминов D-1 и I-1. Обзор литературы показал, что для синтеза феналкаминов могут быть использованы как ароматические, так и алифатические амины [17–20]. Для синтеза карданолсодержащих оснований Манниха в качестве амина нами были выбраны диэтилентриамин (ДЭТА) и изофорондиамин (ИФДА). Феналкамины D-1 и I-1 были получены по общей схеме (рис. 1).

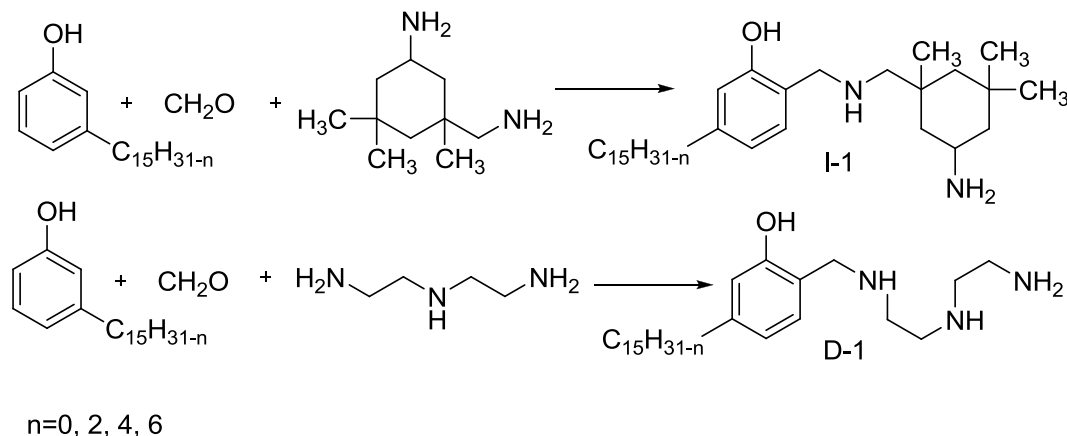


Рис. 1. Общая схема синтеза феналкаминов D-1 и I-1

Получение D-1. В круглодонную трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и холодильником, работающим в «обратном» режиме, загрузили карданол (1 моль), формальдегид (1,7 моль) в виде 96 % параформа и диэтилентриамин (1,9 моль). Полученную реакционную массу нагрели до $70\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдержали при данной температуре в течение 2 ч, затем реакционную массу нагрели до $110\text{--}115\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдержали при этой температуре 1 ч. Далее холодильник перевели в «прямой» режим и начали вакуумную сушку, остаточное давление $100\text{--}150$ мбар. Сушку продолжали до тех пор, пока температура реакционной массы не достигла $95\text{ }^{\circ}\text{C}$. Далее реакционную массу охладили до $25\text{--}30\text{ }^{\circ}\text{C}$ и слили. Результаты анализов феналкамина D-1 представлены в табл. 1.

Получение I-1. В круглодонную трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и холодильником, работающим в «обратном» режиме, последовательно загрузили карданол (1 моль), формальдегид (1 моль) в виде 96 % параформа и изофорондиамин (1 моль). Включили мешалку, и полученную реакционную массу нагрели до $80\text{--}85\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдержали при данной температуре и перемешивании в течение 3 ч. Затем холодильник перевели в «прямой» режим и начали вакуумную сушку, остаточное давление $100\text{--}150$ мбар. Сушку продолжали до тех пор, пока температура реакционной массы не достигла $95\text{ }^{\circ}\text{C}$. Далее реакционную массу охладили до $25\text{--}30\text{ }^{\circ}\text{C}$ и слили. Результаты анализов феналкамина I-1 представлены в табл. 1.

Таблица 1. Показатели феналкаминов D-1 и I-1

Феналкамин	Динамическая вязкость при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{мПа}\cdot\text{с}$	Аминное число, мг KOH/g	Содержание влаги по Фишеру, %
D-1	700	457	0,7
I-1	4 455	226	1,0

Обсуждение результатов ИК- и ЯМР-спектроскопии. Полученные феналкамины D-1 и I-1 были исследованы методами ИК-спектроскопии. На рис. 2 приведены ИК-спектры феналкаминов D-1 и I-1, в полученных спектрах были выделены характеристические полосы поглощения (табл. 2).

Таблица 2. Положение пиков I-1 и D-1

Группа	Феналкамин I-1, положение пика, см^{-1}	Феналкамин D-1, положение пика, см^{-1}
O–H	3 281	3 289
–Ar–(C=C)	1 460 – 1 624	1 456 – 1 614
–Alk	2 853 – 2 922	2 853 – 2 924
C=C (Alk)	3 005	3 007
C–N	1 273	1 279

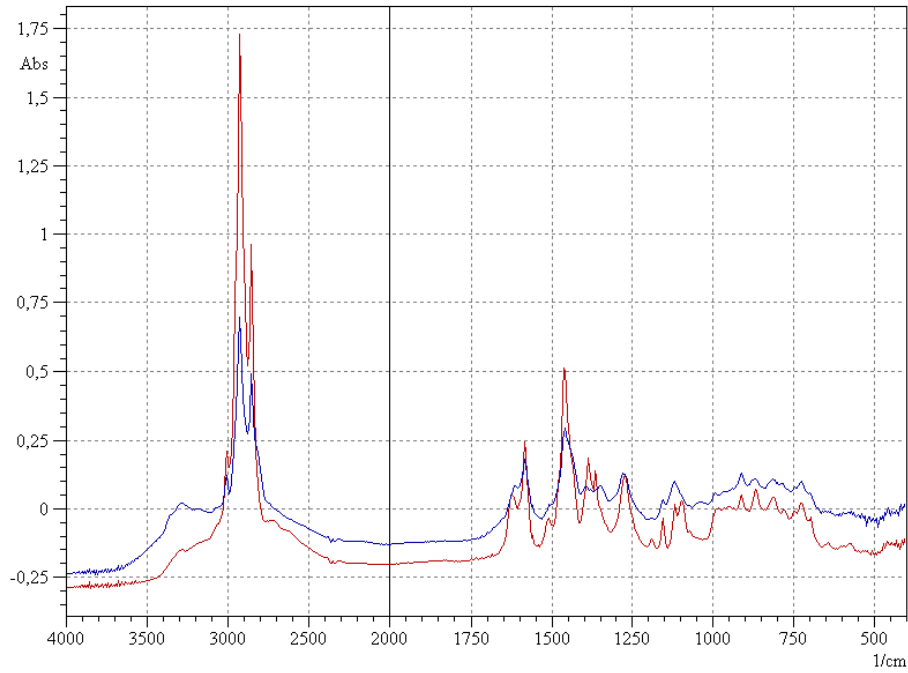


Рис. 2. ИК-спектры фенолкаминов D-1 (синий) и I-1 (красный)

Для фенолкамина I-1 и карданола были записаны ЯМР ^1H спектры (рис. 3). Анализ спектра ЯМР ^1H , записанных для образцов I-1 и карданола, показывает, что в результате реакции карданола с изофорондиаминном получилась сложная смесь продуктов. Поскольку в протонных спектрах в области ароматических сигналов наблюдается значительное изменение картины, можно с уверенностью констатировать, что реакция

прошла с замещением протонов по нескольким положениям ароматического кольца. В сильном поле в области сигналов алифатических протонов и связанных с ними углеродов также наблюдаются изменения, обусловленные появлением изофоронного фрагмента — интенсивные мультиплеты метиленовых, метильных групп в спектре ЯМР ^1H .

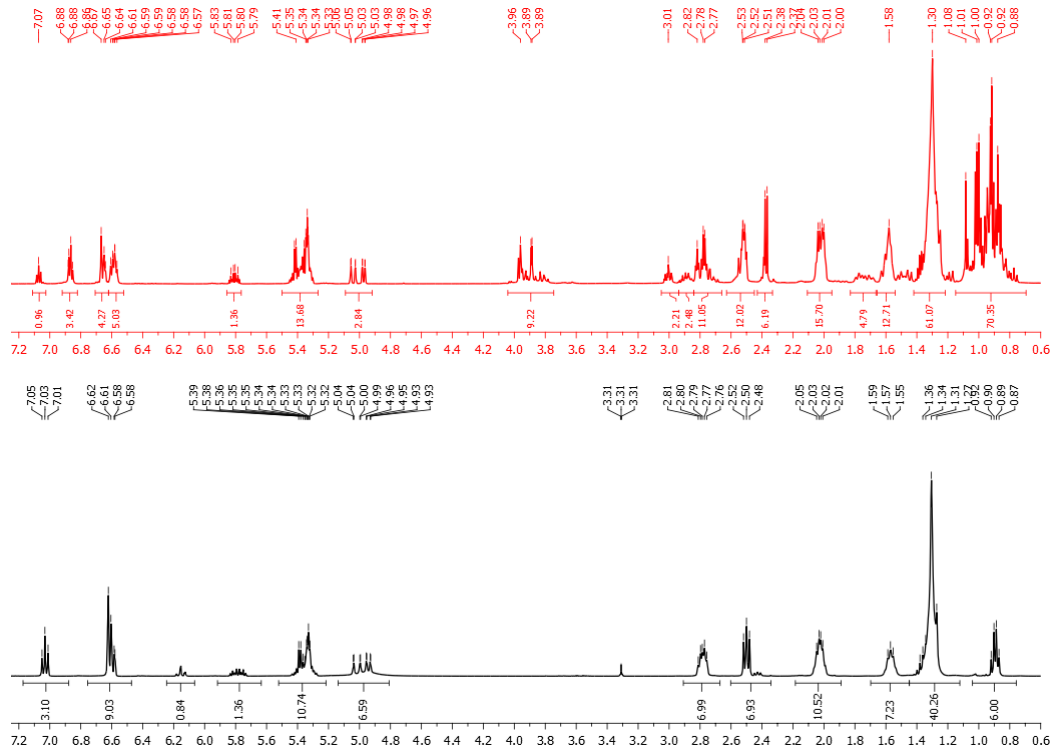


Рис. 3. ЯМР ^1H спектр фенолкамина I-1 (красный) и карданола (черный)

Получение фанеры. Для решения задачи, связанной с выбором условий прессования фанеры, нами было ис-

следовано влияние температуры на время гелеобразования эпоксидной системы, ЭС:фенолкамин (табл. 3).

Также были измерены вязкости эпоксидных систем ЭС:D-1 (100:40) и ЭС:I-1 (100:80) при температуре 25 °С, которые соответственно равны 2 700 мПа·с и 5 400 мПа·с.

Таблица 3. Зависимость времени гелеобразования от температуры

Соотношение, м.ч. (ЭД-20:D-1) 100:40		Соотношение, м.ч. (ЭД-20:D-1) 100:80	
Температура, °С	Время, мин	Температура, °С	Время, мин
25	120	25	360
50	40	50	120
100	3	100	10
150	0,5	150	5

Исходя из полученных экспериментальных данных, были выбраны следующие условия прессования трехслойной фанеры из березового шпона толщиной 1,5 мм (табл. 4). Образцы фанеры были запрессованы в соот-

ветствии с выбранными условиями и испытаны по ГОСТ 9624-2009 «Древесина слоистая клееная».

Таблица 4. Условия прессования

Показатель	Феналкамин D-1	Феналкамин I-1
Соотношение ЭС: феналкамин, м.ч.	100:40	100:80
Расход связующего, г/м ²	200	200
Давление прессова- ния, Мпа	2	2
Температура прессо- вания, °С	120–125	120–125
Количество слоев шпона	3	3
Время прессования, мин	9	20

Метод определения предела прочности при скальвании», результаты испытаний представлены в табл. 5.

Таблица 5. Показатели фанеры на эпоксидном связующем

Для выявления зависимости между соотношением компонентов эпоксидной системы (ЭС:D-1) и $\tau_{ск}$ нами были запрессованы два образца трехслойной фанеры со следующим соотношением компонентов связующего ЭС:D-1 (100:20) и ЭС:I-1 (100:80).

Температура, давление, расход связующего и время прессования были такими же, как и при получении трехслойной фанеры на связующем ЭС:D-1 (100:40). Полученные образцы были испытаны

Показатель	Без температурно-влажностной обработки		Выдерживание в кипящей воде при температуре 100 °С в течение 1 ч с последующим выдерживанием при комнатной температуре в течение (10±1) мин		Выдерживание в кипящей воде при температуре 100 °С в течение 6 ч с последующим охлаждением в воде температурой (20±3) °С в течение не менее 1 ч	
	D-1	I-1	D-1	I-1	D-1	I-1
Предел прочности при скальвании по клеевому слою $\tau_{ск}$, МПа	4,9	2,9	2,3	Образцы разрушились при температурно-влажностной обработке	2,9	Образцы разрушились при температурно-влажностной обработке
Когезионное разрушение древесины, %	58	12	66		56	

в соответствии с ГОСТ 9624-2009, результаты представлены в табл. 6.

Таблица 6. Показатели фанеры на эпоксидном связующем с различным соотношением компонентов

Показатель	Выдерживание в кипящей воде при температуре 100 °С в течение 1 ч с последующим выдерживанием при комнатной температуре в течение (10±1) мин	
	Соотношение ЭС:феналкамин, м.ч. ЭС:D-1 (100:20)	Соотношение ЭС:феналкамин, м.ч. ЭС:I-1 (100:80)
Предел прочности при скальвании по клеевому слою $\tau_{ск}$, МПа	Образцы разрушились при температурно-влажностной обработке	1,0
Когезионное разрушение древесины, %		10

Выводы. Анализ полученных результатов прессования трехслойной фанеры показал невозможность изготовления ДКМ на основе связующего ЭС:I-1, так как образцы фанеры разрушились при температурно-влажностной обработке.

Образцы фанеры, полученные с использованием феналкамина D-1, показали высокие значения предела прочности при скальвании по клеевому слою ($\tau_{ск}$ составило 200 % от нормы для фанеры с использованием фенолформальдегидных смол). Также стоит отметить

высокие значения когезионного разрушения древесины при использовании связующего ЭС:D-1 ($\approx 60\%$), что говорит о том, что разрушение большинства образцов при испытании на скалывание происходило не по клеевому слою, а по древесине.

Установлено, что $\tau_{ск}$ зависит от соотношения компонентов системы. В случае избытка ЭС образцы разрушились при температурно-влажностной обработке,

так как не было достигнуто полного отверждения ЭС. В случае же избытка отвердителя $\tau_{ск}$ не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к фанере на традиционных связующих ($\tau_{ск}$ составило 60% от нормы).

Анализируя полученные результаты, мы считаем, что связующее ЭС:D-1 можно использовать для получения не только фанеры, но и других ДКМ, в частности древесно-слоистого пластика.

Литература

1. Патент. Китайская Народная Республика, CN106633493 (A) – 2017-05-10.
2. Патент. Китайская Народная Республика, CN106967351 (A) – 2017-07-21.
3. Патент. Китайская Народная Республика, CN107022213 (A) – 2017-08-08.
4. Патент. Федеративная Республика Германия, DE3923555 (A1) – 1990-02-01.
5. Патент. Федеративная Республика Германия, DE4110640 (A1) – 1991-10-10.
6. Патент. Соединенные Штаты Америки, US2005124441 (A1) – 2005-07-09.
7. Баулина Н.С., Шишлов О.С., Глухих В.В., Чистова Н.Г., Стоянов О.В. Получение и свойства древесноволокнистых плит сухого способа производства с использованием фенолкарданолформальдегидных смол // Вестн. технол. ун-та. 2015. Т. 18, № 16. С. 114–116.
8. Баулина Н.С., Шишлов О.Ф., Глухих В.В., Чистова Н.Г., Стоянов О.В. Получение и свойства древесноволокнистых плит с фенолкарданолформальдегидным связующим // Клеи. Герметики. Технологии. 2016. № 6. С. 29–34.
9. Шишлов О.Ф., Баулина Н.С., Трошин Д.П., Ковалев А.А., Глухих В.В., Стоянов О.В. Свойства древесностружечных плит с карданолсодержащим связующим // Вестн. Казан. гос. технол. ун-та. 2012. № 19. С. 30–32.
10. Шишлов О.Ф., Трошин Д.П., Баулина Н.С., Глухих В.В., Стоянов О.В. Влияние технологических факторов на свойства бакелизированной фанеры с карданолсодержащим бакелитовым лаком // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2014. № 4. С. 44–47.
11. Шишлов О.Ф., Дождиков С.А., Глухих В.В. Изучение влияния вида наполнителя на кинетику отверждения композиционных материалов на основе фенолкарданолформальдегидных новолачных смол // Химия растительного сырья. 2014. № 4. С. 219–227.
12. Шишлов О.Ф., Трошин Д.П., Баулина Н.С., Глухих В.В., Стоянов О.В. Синтез и свойства клеев для древесных слоистых пластиков на основе спирторастворимых резольных фенолкарданолформальдегидных смол // Клеи. Герметики. Технологии. 2014. № 7. С. 9–14.
13. Setiarso B. Indonesian traditional knowledge management a case study: cashew nut shell liquid (CNSL) // Intern. Conf. on Digital Libraries, 24–27 February 2004, New Delhi, India.
14. Tyman, J.H., Kiong L.S. Long chain phenols: Part XI. Composition of natural cashew nutshell liquid (*Anacardium occidentale*) from various sources // Lipids. 1978. Vol. 13, № 8. P. 525–532.
15. Patel R.N., Bandyopadhyay S., Ganesh A. Extraction of cashew (*Anacardium occidentale*) nut shell liquid using supercritical carbon dioxide // J. Bioresource Technol. 2006 Vol. 97. P. 847–853.
16. Kathalewar M., Sabnis A. Effect of molecular weight of phenalkamines on the curing, mechanical, thermal and anticorrosive properties of epoxy based coatings // Progress in Organic Coatings. 2015. Vol. 84. P. 79–88.
17. Rao B.S., Pathak S.K. Thermal and Viscoelastic Properties of Sequentially Polymerized Networks Composed of Benzoxa-

- zine, Epoxy, and Phenalkamine Curing Agents // J. of Applied Polymer Science. 2006. Vol. 100. P. 3956–3965.
18. Sandeep K., Pathak B.S. Rao. Structural Effect of Phenalkamines on Adhesive Viscoelastic and Thermal Properties of Epoxy Networks // J. of Applied Science. 2006. Vol. 102. P. 4741–4748.
19. Yuan Liu, Juan Wang, Shiai Xu. Synthesis and Curing Kinetics of Cardanol-Based Curing Agents for Epoxy Resin by In Situ Depolymerization of Paraformaldehyde // J. of Polymer Science, Part A; Polymer Chemistry 2014. Vol. 52. P. 472–480.
20. Kun Huang, Yan Zhang, Mei Li, Jianwei Lian, Xiaohua Yang, Jianling Xia Preparation of a light color cardanol-based curing agent and epoxy resin composite: Cure-induced phase separation and its effect on properties // Progress in Organic Coatings. 2012. Vol. 74. P. 240–247.

References

1. Patent Kitajskaya Narodnaya Respublika, CN106633493(A) – 2017-05-10.
2. Patent Kitajskaya Narodnaya Respublika, CN106967351(A) – 2017-07-21.
3. Patent Kitajskaya Narodnaya Respublika, CN107022213 (A) – 2017-08-08.
4. Patent Federativnaya Respublika Germaniya, DE3923555(A1) – 1990-02-01.
5. Patent Federativnaya Respublika Germaniya, DE4110640(A1) – 1991-10-10.
6. Patent Soedinennye SHtaty Ameriki, US2005124441(A1) – 2005-07-09.
7. Baulina N.S., SHishlov O.S., Gluhih V.V., CHistova N.G., Stoyanov O.V. Receiving and properties of fiberboards produced dry process made using phenolcardanolformaldehyde resins // Herald of Kazan Technological University. 2015. V. 18, № 16. P. 114–116.
8. Baulina N.S., SHishlov O.F., Gluhih V.V., CHistova N.G., Stoyanov O.V. Receiving and properties of fiberboards with phenol-cardanol-formaldehyde resins // Adhesives. Sealing. Technologies. 2016. № 6. P. 29–34.
9. SHishlov O.F., Baulina N.S., Troshin D.P., Kovalev A.A., Gluhih V.V., Stoyanov O.V. Properties of fiberboards with cardanol-formaldehyde resins // Herald of Kazan Technological University. 2012. № 19. P. 30–32.
10. SHishlov O.F., Troshin D.P., Baulina N.S., Gluhih V.V., Stoyanov O.V. Influence of technological production factors on the properties of bakelized plywood with cardanol-containing bakelite varnish // Herald of Kazan Technological University. 2014. № 4. P. 44–47.
11. SHishlov O.F., Dozhdikov S.A., Gluhih V.V. Study of the influence of extender type on cure kinetics in composite materials based on phenol-cardanol-formaldehyde novolac resins // Khimija Rastitel'nogo Syr'ya (Chemistry of plant raw material). 2014. № 4. P. 219–227.
12. SHishlov O.F., Troshin D.P., Baulina N.S., Gluhih V.V., Stoyanov O.V. Synthesis and properties of adhesives for wood layered plastics based on alcohol-soluble resolic phenolcardanolformaldehyde resins // Adhesives. Sealing. Technologies. 2014. № 7. P. 9–14.

13. Setiarso B. Indonesian traditional knowledge management a case study: cashew nut shell liquid (CNSL) // Intern. Conf. on Digital Libraries, 24–27 February 2004, New Delhi, India.
14. Tyman, J.H., Kiong L.S. Long chain phenols: Part XI. Composition of natural cashew nutshell liquid (*Anacardium occidentale*) from various sources // *Lipids*. 1978. Vol. 13, № 8. P. 525–532.
15. Patel R.N., Bandyopadhyay S., Ganesh A. Extraction of cashew (*Anacardium occidentale*) nut shell liquid using supercritical carbon dioxide // *J. Bioresource Technol.* 2006 Vol. 97. P. 847–853.
16. Kathalewar M., Sabnis A. Effect of molecular weight of phenalkamines on the curing, mechanical, thermal and anti-corrosive properties of epoxy based coatings // *Progress in Organic Coatings*. 2015. Vol. 84. P.79–88.
17. Rao B.S., Pathak S.K. Thermal and Viscoelastic Properties of Sequentially Polymerized Networks Composed of Benzoxazine, Epoxy, and Phenalkamine Curing Agents // *J. of Applied Polymer Science*. 2006. Vol. 100. P. 3956–3965.
18. Sandeep K., Pathak B.S. Rao. Structural Effect of Phenalkamines on Adhesive Viscoelastic and Thermal Properties of Epoxy Networks // *J. of Applied Science*. 2006. Vol. 102. P. 4741–4748.
19. Yuan Liu, Juan Wang, Shiai Xu. Synthesis and Curing Kinetics of Cardanol-Based Curing Agents for Epoxy Resin by In Situ Depolymerization of Paraformaldehyde // *J. of Polymer Science, Part A; Polymer Chemistry* 2014. Vol. 52. P. 472–480.
20. Kun Huang, Yan Zhang, Mei Li, Jianwei Lian, Xiaohua Yang, Jianling Xia Preparation of a light color cardanol-based curing agent and epoxy resin composite: Cure-induced phase separation and its effect on properties // *Progress in Organic Coatings*. 2012. Vol. 74. P. 240–247.