

В. П. Савиных

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ДРЕВЕСНЫХ ПЛАСТИКОВ

Быстрое развитие химии и физики высокомолекулярных соединений способствует синтезу сотен новых полимеров, олигомеров, мономеров. Это в свою очередь позволяет изготавливать широкий ассортимент новых материалов, изделий и деталей, обладающих ценными свойствами. В зависимости от применения тех или иных связующих веществ можно получить композиционные древесные пластики с существенными различиями физико-механических свойств.

Применяемые связующие в силу своих физико-химических качеств, как составная часть композиции, влияют на свойства пластика. Кроме того, различные связующие по-разному пропитывают и модифицируют органический наполнитель — древесные опилки.

Задача наших исследований заключалась в изучении влияния различных фенолформальдегидных смол на свойства композиционных древесных пластиков.

Прессование образцов проводилось по оптимальному режиму для композиционных древесных пластиков на фенолформальдегидных смолах: давление прессования  $400 \text{ кг/см}^2$ , температура  $150^\circ$ , время выдержки 1 мин/мм толщины образца. Сравнение физико-механических свойств пластика на основе различных фенолформальдегидных смол проводилось на стандартных образцах согласно методике ГОСТ «Пластмассы».

В какой мере вид связующего влияет на показатели физико-механических свойств пластика и на каком связующем пластик имеет максимальные значения показателей, определялось методом однофакторного дисперсионного анализа. Цель дисперсионного анализа — разложение суммарной дисперсии на две: дисперсию, обусловленную методикой эксперимента, и дисперсию, вызванную действием изучаемого фактора, т. е. вида связующего. С помощью дисперсионного анализа было проведено и сравнение показателей свойств пластика. Если обозначить вид связующего через фактор  $A$ , то изучаемые уровни будут  $A_1, A_2, \dots, A_k$ . Число уровней фактора  $A$  равно числу выбранных нами фенолформальдегидных смол ( $k=14$ ). На каждом уровне  $A$  прodelывалась некоторая серия из  $n$  наблюдений:  $x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{in}$ . Среднее значение наблюдений на  $i$ -уровне равно

$$\bar{x}_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_{ij}. \quad (1)$$

Среднее всех наблюдений по всем уровням

$$\bar{x} = \frac{1}{kn} \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^n x_{ij}. \quad (2)$$

Суммирование по  $j$  при постоянном  $i$  дает сумму результатов наблюдений  $i$  выборки. При дальнейшем суммировании по  $i$  получается итог результатов наблюдений по всем выборкам. Общая выборочная дисперсия всех наблюдений

$$S^2 = \frac{1}{kn-1} \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x})^2. \quad (3)$$

Эта дисперсия характеризует действие всех факторов и, очевидно, равна сумме дисперсии  $\sigma^2_A$ , обусловленной действием фактора  $A$  (т. е. связующего), и дисперсии  $\sigma^2$ , обусловленной методикой эксперимента или его воспроизводимостью. Для того чтобы оценить дисперсию воспроизводимости, определялись выборочные дисперсии для каждого уровня:

$$S^2_i = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)^2. \quad (4)$$

Мы получили серию дисперсий  $S_1^2, S_2^2, \dots, S_k^2$ , характеризующих фактор случайности на всех уровнях. Если между дисперсиями нет значимых различий, то их можно использовать для оценки генеральной дисперсии методики эксперимента  $\sigma^2$ . Мы получили оценку

$$S_0^2 = \frac{1}{k} \sum_{j=1}^k S^2_i, \quad (5)$$

имеющую  $k(n-1)$  степеней свободы.

Оценку дисперсии фактора  $A$  нашли по изменению средних  $\bar{x}_i$  по отдельным уровням:

$$S^2_A = \frac{n}{k-1} \sum_{i=1}^k (\bar{x}_i - \bar{x})^2. \quad (6)$$

Эта дисперсия имеет  $k-1$  степеней свободы. Для того чтобы влияние фактора  $A$  было значимым, необходимо и достаточно, чтобы дисперсия  $S^2_A$  значимо отличалась от  $S_0^2$ . Сравнение  $S^2_A$  и  $S_0^2$  проводилось по критерию Фишера. Фактор  $A$  признается значимым при уровне значимости  $p$ , если  $S^2_A/S_0^2 > F_{1-p}$ , где  $F$ -распределение рассматривается с  $f_1 = k-1$  и  $f_2 = k(n-1)$  степенями свободы.

Если же  $S^2_A/S_0^2 \leq F_{1-p}$ , то влияние фактора  $A$  надо считать незначительным. Сравнение дисперсий  $S^2_A$  и  $S_0^2$ , по критерию Фишера, показало значительное влияние фенолформальдегидных смол на свойства пластика.

Когда уровни фактора  $A$  в целом значимо различаются, переходим к попарному сравнению уровней с помощью  $t$ -распределения. Известно, что если две генеральные совокупности имеют одну и ту же дисперсию и если две случайные выборки независимы друг от друга, то величина

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2) - (\mu_1 - \mu_2)}{S_0 \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad (7)$$

имеет распределение  $t$  Стьюдента с  $f = n_1 + n_2 - 2$  степенями свободы. Используя квантили  $t_{1-p}$ , мы записываем критическую область для проверки гипотезы  $\mu_1 = \mu_2$ , определяемую неравенством

$$\frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{S_0 \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} < t_{1-p}, \quad (8)$$

или гипотеза равенства  $\mu_1 = \mu_2$  отвергается, если

$$(\bar{x}_1 - \bar{x}_2) \geq t_{1-p} S_0 \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}. \quad (9)$$

Вычисленные характеристики дисперсионного анализа при испытании пластика представлены в табл. 1.

Сравнение пределов прочности при статическом изгибе и сжатии, ударной вязкости, числа твердости пластика на различных фенолформальдегидных смолах представлено в табл. 2—5. В них приведены критические области для проверки равенства средних значений показателей при уровне значимости 5 и 0,5%. Сравнение численных значений показателей позволяет выявить марки смолы, дающие максимальные значения тех или иных свойств пластика.

Водопоглощение пластиков, изготовленных на различных смолах, представлено в табл. 6.

Текучесть изучаемых пресс-композиций, по Рашигу, при температуре 150° и давлении 300 кг/см<sup>2</sup> составила: 22э—197 мм, 21—22э—185, 21э—180, 228—148, 239—115, ФС—100, СБС—100, 249—33, С-35—35, 101—18 мм.

Антифрикционные свойства древесных пластиков на различных фенолформальдегидных смолах представлены в табл. 7.

Исследования показали, что наиболее высокими физико-меха-

## Результаты дисперсионного анализа испытаний

Рассеяние	Число степеней свободы	Дисперсия	F
<i>На предел прочности при статическом изгибе</i>			
Между уровнями	13	$S^2_A = \frac{964\ 093}{13} = 74\ 161$	59,1
Между испытаниями	112	$S^2_0 = \frac{140\ 336}{112} = 1253$	
<i>На ударную вязкость</i>			
Между уровнями	13	$S^2_A = \frac{102,7}{13} = 7,9$	46,7
Между испытаниями	112	$S^2_0 = \frac{18,9}{112} = 0,169$	
<i>На предел прочности при сжатии</i>			
Между уровнями	13	$S^2_A = \frac{6\ 702\ 228}{13} = 515\ 556$	161
Между испытаниями	112	$S^2_0 = \frac{358\ 400}{112} = 3200$	
<i>На число твердости</i>			
Между уровнями	13	$S^2_A = \frac{87,98}{13} = 6,76,8$	45,1
Между испытаниями	112	$S^2_0 = \frac{1679}{112} = 15,0$	

ническими показателями обладает пластик на основе фенолоспиртов. Являясь первичным продуктом поликонденсации фенола с формальдегидом, фенолоспирты легко смешиваются с опилками и проникают в микро- и субмикроструктуру древесины. Наличие большого количества метилольных и гидроксильных групп в фенолоспиртах способствует образованию физико-химических связей связующего с древесными частицами.

Предел прочности при статическом изгибе пластиков, полученных на смолах ФС, С-1-50 выше, чем полученных на лаке СБС-1 и С-35. Ударная вязкость на смолах С-35, С-1-30, С-1-50, 249 имеет большие значения, чем для пластиков на СБС-1 и фенолоспиртах, которые дают средние значения показателя. Предел прочности при сжатии на основе смол ФС, 228, 21×22э, 21э, 22э выше, чем на СБС-1 и С-35. Твердость пластиков на смолах 21×22э, 239, ФС

Таблица 2

## Антифрикционные свойства пластиков

Марка смолы	Износ, $\mu\text{м}^2/\text{км}$	Коэффициент трения	Установившаяся температура трения, °С
21э	0,545	0,026	30
СБС-1	0,560	0,026	32
ФС	0,562	0,033	39
249	0,683	0,053	50
21×22э	0,815	0,039	44
22э	0,821	0,039	46
228	1,28	0,030	34
239	1,38	0,033	36
С-1-30	3,16	0,097	73
С-1-50	3,67	0,144	77

28 выше твердости пластиков на лаке СБС-1. Пластики на основе смол 21×22э, 22э, 21э, 228, 239, ФС обладают меньшим водопоглощением, чем пластики на лаке СБС-1. Лучшей текучестью характеризуются пластики на смолах 21э, 22э и спиртоводноэмульсионных — 228, 239. Наибольшей износостойкостью обладают пластики на смолах 21э, СБС-1, ФС, 249, 21×22э. Остальные пластики менее износостойки.

Сравнивая физико-механические свойства, находим, что пластики на основе одной группы смол имеют лучшие показатели на статический изгиб и ударную вязкость, а на основе другой группы — лучшие показатели на сжатие, твердость, водопоглощение. Это связано с синтезом, свойствами смол и процессом их отверждения.

Одна группа применяемых смол синтезирована в сильнощелочной среде, вторая — в слабощелочной. Низкомолекулярные, высокополярные связующие глубже пропитывают древесные частицы, проникая в микро- и субмикроструктуру. Одним из таких связующих являются фенолоспирты. Водноэмульсионные и водорастворимые смолы характеризуются более мелкими молекулами и благодаря воде легче и равномернее пропитывают древесные частицы. Полностью сконденсированные спирторастворимые смолы имеют более крупные молекулы, длинные цепи которых затрудняют пропитку. В процессе пропитки опилок под воздействием сильнощелочного раствора смолы происходит частичная делигнификация древесины. Слабощелочной раствор связующего способствует более полному прохождению гидролиза древесных частиц при изготовлении пластиков. Пластики на основе смол, синтезированных в слабощелочной среде, имеют более жесткую, но хрупкую структуру. Смолы, синтезированные в присутствии едкого натра, придают пластикам лучшие прочностные свойства.

Трехмерная поликонденсация смол, синтезированных в при-



Таблица 5

## Сравнение результатов испытаний образцов пластика по ударной вязкости

Марка смолы	Среднее арифметическое	$A_i$	Разность средних по отдельным уровням													
			$A_i-A_1$	$A_i-A_2$	$A_i-A_3$	$A_i-A_4$	$A_i-A_5$	$A_i-A_6$	$A_i-A_7$	$A_i-A_8$	$A_i-A_9$	$A_i-A_{10}$	$A_i-A_{11}$	$A_i-A_{12}$	$A_i-A_{13}$	$A_i-A_{14}$
С-35	7,48	$A_1$	0	1,37	1,40	1,61	1,76	1,81	2,03	2,31	2,56	2,73	2,90	3,16	3,20	3,77
С-1-30	6,11	$A_2$		0	0,03	0,24	0,39	0,44	0,66	0,94	1,19	1,36	1,53	1,79	1,83	2,40
С-1-50	6,08	$A_3$			0	0,21	0,36	0,41	0,63	0,91	1,16	1,33	1,50	1,76	1,80	2,37
ФМ-2	5,87	$A_4$				0	0,15	0,20	0,42	0,70	0,95	1,12	1,29	1,55	1,59	2,16
249	5,72	$A_5$					0	0,05	0,27	0,55	0,80	0,97	1,14	1,40	1,44	2,01
СВС-1	5,67	$A_6$						0	0,22	0,50	0,75	0,92	1,09	1,35	1,39	1,96
ФС	5,45	$A_7$	гипотеза равенства средних отвергается при						0	0,28	0,53	0,70	0,87	1,13	1,17	1,74
101	5,17	$A_8$							0	0,25	0,42	0,59	0,85	0,89	1,46	
248	4,92	$A_9$	$\bar{x}_i - \bar{x}_j > t_{1-p} S_0 \sqrt{\frac{2}{n}}$ ,													
228	4,75	$A_{10}$								0	0,17	0,34	0,60	0,64	1,21	
21Э	4,58	$A_{11}$	при $p=0,05$ $t_{1-p} S_0 \sqrt{\frac{2}{n}} = 0,34$ .													
22Э	4,32	$A_{12}$									0	0,17	0,43	0,47	1,04	
239	4,28	$A_{13}$	при $p=0,005$ $t_{0,995} S_0 \sqrt{\frac{2}{n}} = 0,565$ .													
21×22Э	3,71	$A_{14}$											0	0,04	0,61	
														0	0,57	
															0	

Таблица 6

## Сравнение пластика на разных смолах по числу твердости

Марка смолы	Среднее арифметическое	$A_i$	Разность средних по отдельным уровням													
			$A_i-A_1$	$A_i-A_2$	$A_i-A_3$	$A_i-A_4$	$A_i-A_5$	$A_i-A_6$	$A_i-A_7$	$A_i-A_8$	$A_i-A_9$	$A_i-A_{10}$	$A_i-A_{11}$	$A_i-A_{12}$	$A_i-A_{13}$	$A_i-A_{14}$
21×22Э	56,0	$A_1$	0	4,7	14,0	15,0	17,8	19,1	19,2	20,1	20,2	23,2	23,8	24,0	30,5	31,6
239	51,3	$A_2$		0	9,3	10,3	13,1	14,4	14,5	15,4	15,5	18,5	19,1	20,3	25,8	26,9
ФС	42,0	$A_3$			0	1,0	3,8	5,1	5,2	6,1	6,2	9,2	9,8	11,0	16,5	17,6
228	41,0	$A_4$				0	2,8	4,1	4,2	5,1	5,2	8,2	8,8	10,0	15,5	16,6
С-1-30	38,2	$A_5$					0	1,3	1,4	2,3	2,4	5,4	6,0	7,2	12,7	13,8
249	36,9	$A_6$						0	0,1	1,0	1,1	4,1	4,7	5,9	11,4	12,5
21Э	36,8	$A_7$	гипотеза равенства средних отвергается при						0	0,9	1,0	4,0	4,6	5,8	11,3	12,4
22Э	35,9	$A_8$	$\bar{x}_i - \bar{x}_j > t_{1-p} S_0 \sqrt{\frac{2}{n}}$ ,													
СВС-1	35,8	$A_9$								0	0,1	3,1	3,7	4,9	10,4	11,5
С-1-50	32,8	$A_{10}$	при $p=0,05$ $t_{0,95} S_0 \sqrt{\frac{2}{n}} = 3,2$ .													
ФМ-2	32,2	$A_{11}$									0	0,6	1,8	7,3	8,4	
101	31,0	$A_{12}$										0	1,2	6,7	7,8	
С-35	25,5	$A_{13}$	при $p=0,005$ $t_{0,995} S_0 \sqrt{\frac{2}{n}} = 5,34$ .													
248	24,4	$A_{14}$												0	1,1	
															0	

Таблица 7

## Водопоглощение композиционного древесного пластика, изготовленного на разных смолах

Марка смолы	30 мин	1 ч	3 ч	1 сутки	2 суток	4 суток	6 суток	10 суток	15 суток	30 суток
22Э	0	0,195	0,195	0,713	0,973	1,101	1,620	1,750	2,40	2,40
21X22Э	0	0,394	0,394	0,726	0,982	0,982	1,378	1,702	2,29	2,29
21Э	0	0,246	0,246	0,925	1,476	1,476	2,09	2,46	3,08	3,08
228	0	0,525	0,525	0,985	1,116	1,379	1,905	2,363	3,02	3,98
239	0	0,685	0,871	1,058	1,403	1,618	2,116	2,427	3,049	3,92
ФС	0	0,365	0,365	1,062	1,579	1,82	2,185	2,67	3,28	3,28
СБС-1	0,311	0,480	0,622	1,492	2,113	2,672	3,729	4,229	5,283	6,99
249	0,179	0,715	0,953	1,909	2,383	3,516	3,990	4,770	5,744	7,83
С-1-30	0,729	1,334	1,820	3,430	6,01	8,20	9,79	10,74	11,05	11,50
С-1-50	0,242	0,904	1,325	3,434	5,03	7,33	9,21	10,78	11,98	12,10
248	0,637	1,21	1,74	4,713	6,11	6,31	8,26	5,99	6,18	6,50
101	1,03	1,44	2,05	5,206	7,26	9,46	13,19	13,78	14,38	14,38
С-35	2,45	3,32	4,20	8,27	11,6	17,3	20,2	22,9	24,8	26,0



сутствии различных катализаторов, происходит по-разному. Скорость отверждения и молекулярная структура полученных смол определяются не только способностями резольной смолы, но зависят и от низкомолекулярных примесей. Смолы, полученные на основе фенола с фенольными отходами, имеют большое количество низкомолекулярных веществ, осложняющих структуру отвержденного полимера, жестко отвержденные макромолекулярные составные части которого окружены более мягкими промежуточными веществами, поглощающими удар. Известно, что избыток щелочи, остающийся в продуктах реакции, снижает водостойкость пластика, и, наоборот, пластики на основе смол 21э, 22э, 21×22э, 228, 239 более водостойки — суточное водопоглощение их меньше 1,5%, а предельное — до 4%.

Таким образом, установлена статистическая достоверность возможности замены связующих СБС-1, С-35 в производстве композиционных древесных пластиков другими фенолформальдегидными смолами и фенолоспиртами, позволяющими получить пластики с высокими физико-механическими свойствами с экономическим эффектом. Кроме указанного, эти данные позволяют получать пластики с заранее заданными свойствами. Так, если нужен материал с высокими статическим изгибом и ударной вязкостью, можно использовать смолы ФС, С-1-50, С-1-30, 249, СБС-1, для получения материала с лучшим сопротивлением сжатию и твердостью — смолы ФС, 228, 21×22э, 21э, 22э, 239, СБС-1, для получения материала с меньшим водопоглощением — связующие 22э, 21×22э, 21э, 228, 239, ФС.