

679.817
с-13
МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ БССР

Белорусский технологический институт
имени С. М. Кирова

На правах рукописи

В.П.САВИНЫХ

ВЫБОР СВЯЗУЮЩЕГО И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ
ОСНОВНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА СВОЙСТВА
КОМПОЗИЦИОННЫХ ДРЕВЕСНЫХ ПЛАСТИКОВ

(Специальность 05.421. „Машины, оборудование
и технологии лесопильных и деревообраба-
тывающих производств“)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Минск, 1970

674.817
С-13

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ БССР

Белорусский технологический институт им.С.М.Кирова

На правах рукописи

1970

В.П.САВИНЫХ

ВЫБОР СВЯЗУЮЩЕГО И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ
ОСНОВНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА СВОЙСТВА
КОМПОЗИЦИОННЫХ ДРЕВЕСНЫХ ПЛАСТИКОВ

(Специальность 05-421. "Машины, оборудование
и технология лесопильных и деревообрабаты-
вающих производств").

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой
степени кандидата технических
наук.

БИБЛИОТЕКА БТИ
ИМЕНИ С. М. КИРОВА

г. Минск, 1970 г.

2498 ар.

Работа выполнена на кафедре древесных пластиков и новых материалов Белорусского технологического института им. С.М.Кирова

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ

кандидат технических наук, доцент А.Н.МИНИН

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:

доктор технических наук, профессор М.С.МОВНИН
кандидат технических наук, доцент Ю.И.ХОЛЬКИН

Ведущее предприятие - Мостовский Фанеро-деревообрабатывающий комбинат

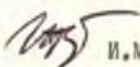
Автореферат разослан 29 июля 1970 г.

Защита диссертации состоится "23" сентября 1970 г. на заседании Совета по присуждению степеней по техническим наукам Белорусского технологического института им. С.М.Кирова (г.Минск, 50, ул.Свердлова 13-а, 1У корпус, зал заседаний).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Ваши отзывы по автореферату в двух экземплярах с заверенными подписями просим прислать в адрес Совета.

Ученый секретарь Совета
кандидат технических наук, доцент

 И.М.ПЛЕХОВ

ВВЕДЕНИЕ

Директивами XXII съезда КПСС по пятилетнему плану развития народного хозяйства СССР на 1966-1970 г.г. намечено "оущественно улучшить структуру лесной, целлюлозно-бумажной и деревообрабатывающей промышленности на базе комплексного использования древесного сырья и значительного развития химической и химико-механической переработки древесины". Общее количество отходов и потерь древесины в стране составляет 400 млн. м³ в год. Одна треть этих отходов приходится на опилки. Из всех древесных отходов опилки отличаются массовостью выхода, однородностью по форме и размерам, удобством обработки. Изыскание путей и методов рационального использования древесины и отходов ее переработки - важнейшая задача науки и производства на ближайший период.

Одним из важных направлений в переработке древесных отходов является различные методы пластификации их с получением новых конструкционных материалов, разработка новых видов древесных пластиков с применением различных связующих в сочетании с обработкой и подготовкой взаимодействующих полимеров.

В настоящее время в производстве композиционных древесных пластиков используется ограниченное количество связующих. Между тем, в химической промышленности синтезировано много полимеров, олигомеров, мономеров, которые могут быть использованы в качестве связующего.

Задачей проведенных исследований являлось:

Исследование влияния различных феноло-формальдегидных смол на свойства композиционных древесных пластиков и выбор наиболее рационального связующего.

Исследование влияния основных технологических факторов на физико-механические свойства пластика на выбранном связующем.

Содержание диссертации изложено на 160 страницах машинного текста и состоит из введения, шести глав, общих выводов, приложения. Текст иллюстрирован 48 рисунками и 21 табли-

цей. Список использованной литературы включает 222 наименования, в том числе 39 иностранных.

В ПЕРВОЙ ГЛАВЕ приводится обзор и анализ работ, касающихся использования мелких отходов древесины путем прессования целлюлознопрессованных изделий и применения феноло-формальдегидных смол в производстве пластика.

ВО ВТОРОЙ ГЛАВЕ описаны основные структурные изменения и взаимодействие компонентов пластика в процессе его изготовления.

При пропитке древесных опилок высокомолекулярным связующим (СБС-I) происходит обволакивание частиц, проникновение смолы в сосуды и частично в полости волокон. В то время как низкомолекулярное связующее (фенолоспирты) тонким слоем обволакивает стенки сосудов, полностью заполняет полости волокон и проникает в клеточные стенки. Располагаясь в участках, в которых цепи целлюлозы теряют высокую ориентацию, фенолоспирты, обладающие большим количеством полярных групп, блокируют гидроксилы компонентов древесины. Адсорбируясь на поверхности частиц и клеток древесины, полярные группы связующего образуют ориентированный слой и в зависимости от расстояния между частицами древесины и связующего возникают различные виды физико-химических связей. Под влиянием давления и температуры прессмасса превращается в новый материал. Его свойства зависят как от свойств наполнителя, так и от свойств связующего, их взаимодействия между собой и изменений, которые они претерпевают в процессе изготовления пластика. Прочность такого материала обусловлена прочностью пропитанного наполнителя и полимера, адсорбированного в виде пленок на его поверхности и образовавшего пространственную сетку, пронизывающую весь объем пластика.

В ТРЕТЬЕЙ ГЛАВЕ описана методика исследований. На первом этапе были проведены исследования по изучению влияния различных феноло-формальдегидных смол на свойства композиционных древесных пластиков с целью выбора рационального связующего. Затем на выбранном связующем — фенолоспиртах иссле-

довалось влиянию основных технологических факторов на свойства пластика. Изучалось влияние фракционного состава наполнителя, молярных соотношений фенола и формальдегиду при синтезе фенолоспиртов, влажности прессматериала, содержания связующего, температуры прессования и времени выдержки под давлением. За основные физико-механические свойства пластика принимались предел прочности при статическом изгибе и скатии, ударная вязкость, число твердости, водопоглощение.

Прессование образцов пластика производилось в нестиместной пресс-форме на гидравлическом прессе ПБ-474, оснащенном регистрирующей аппаратурой и нагревательными плитами, обеспечивающими стабильную температуру нагрева до 200°C . Расчет количества связующего и наполнителя при приготовлении прессматериала велся исходя из веса образца пластика в абсолютно сухом состоянии. Давление прессования задавалось из расчета получения пластика плотностью $1,3 \text{ г/см}^3$ в абсолютно сухом состоянии.

Испытания пластика проводились в основном по методике, рекомендуемой для пластических масс.

Экспериментальные данные обрабатывались методами математической статистики с использованием однофакторного дисперсионного анализа, корреляционного и регрессионного анализа.

В ЧЕТВЕРТОЙ ГЛАВЕ приведены экспериментальные исследования влияния феноло-формальдегидных смол на физико-механические свойства композиционных древесных пластиков.

Для исследования влияния феноло-формальдегидных смол на свойства пластика использовались водноэмульсионные смолы - 21а, 22а, С-1-30, С-1-50, 249; водорастворимые - 348, 101; водноспиртоэмульсионные - 239, 228; фенолоспирты - ФС; фурановая смола ФМ-2 и наиболее употребляемые в производстве композиционных древесных пластиков - СВС-1, С-35. Прессование образцов проводилось по усредненному режиму для композиционных древесных пластиков на феноло-формальдегидных смолах. Учитывая, что режим прессования для некоторых связующих мог отклоняться от оптимального, полученные цифровые значения свойств пластика следует считать результатами, показывающими

направление, в котором влияют примененные связующие на их свойства. Выяснение, в какой мере вид связующего оказывает влияние на показатели физико-механических свойств и на каких связующих пластик имеет максимальные значения тех или иных показателей, нами решалось методами однофакторного дисперсионного анализа, позволяющего определять дисперсию S_0^2 , обусловленную методикой эксперимента и дисперсию S_A^2 , вызванную действием связующего. Сравнение дисперсий S_0^2 и S_A^2 по критерию Фишера при уровне значимости $p = 0,05$ показало значительное влияние феноло-формальдегидных смол на свойства пластика. Сравнение значений показателей свойств пластика проводилось по критерию Стьюдента.

Наиболее высокими физико-механическими показателями обладает пластик на основе фенолоспиртов (табл. I). Предел прочности при статическом изгибе пластиков, полученных на смолах ФС, С-1-50, выше, чем на СБС-1 и С-35. Ударная вязкость на смолах С-35, С-1-50, С-1-50 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, 21х22э, 21э, 22э выше, чем на СБС-1 и С-35. Твердость пластиков на смолах 21х22э, 239, ФС, 228 выше, чем на СБС-1. Пластики на основе смол 21х22э, 22э, 21э, 228, 239, ФС обладают меньшим водопоглощением, чем на СБС-1. Лучшей текучестью характеризуются пластики на смолах 21э, 22э и спиртоводноэмульсионные. Наибольшей износостойкостью обладают пластики на смолах 21э, СБС-1, ФС, 249, 21, 22э.

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 — лучшие показатели на сжатие, твердость, водопоглощение. Это связано с синтезом, свойствами смол и процессом их отверждения. К первой группе относятся смолы, синтезированные в сильной щелочной среде, ко второй — в слабощелочной. Исследования свидетельствуют, что смолы, синтезированные в присутствии едкого натра, обладают лучшими прочностными свойствами. Отверждение этих смол происходит с выделением формальдегида

ТАБЛИЦА № 1
Физико-механические свойства пластиков на различных феноло-формальдегидных смолах

Марка смолы	Предел прочности при статическом изгибе, кг/см ²	Ударная вязкость, кгсм/см ²	Предел прочности при сжатии, кг/см ²	Число твердости, кг/мм ²	Водопоглощение	
					сут., %	предельное, %
ФС	735,5	5,45	1670	42,0	1,062	3,28
С-1-50	721	6,08	1570	32,8	3,434	12,10
СБС-1	685	5,67	1720	35,8	1,492	6,99
249	678	5,72	1440	36,9	1,909	7,83
С-1-30	649	6,11	1400	38,2	3,430	11,50
228	645	4,75	1840	41,0	0,985	3,98
С-35	640	7,48	1050	25,5	8,27	26,0
21э	624	4,58	1790	36,8	0,925	3,08
101	610	5,17	1460	31,0	5,206	14,38
22э	595	4,32	1790	35,9	0,713	2,40
239	577,5	4,28	1750	51,3	1,058	3,92
ФМ-2	490	5,89	1430	32,2	—	—
248	450	4,92	1380	24,4	4,713	6,50
21э-22э	433	3,71	1860	56,0	0,726	2,29

$$S_0^2 = 1253 \quad S_0^2 = 0,169 \quad S_0^2 = 3200 \quad S_0^2 = 15,0$$

$$S_A^2 = 74161 \quad S_A^2 = 7,9 \quad S_A^2 = 515556 \quad S_A^2 = 676,8$$

и воды, что говорит об образовании простых эфирных связей — $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$ — при повышенной температуре. Смолы, полученные с применением аммиака, отверждаются с выделением аммиака и воды, следовательно, эфирные связи не возникают. Пластики на их основе имеют более жесткую структуру. Скорость отверждения и молекулярная структура полученных смол определяются не только особенностями реакционной смолы, но зависят и от низкомолекулярных примесей. Смолы, полученные на основе фенола с фенольными отходами, имеют большое количество низкомолекулярных веществ, усложняющих структуру отвержденного полимера, жестко отвержденные макромолекулярные составные части которого окружены более мягкими промежуточными веществами, поглощая удар. Избыток щелочи, оставшийся в продуктах реакции, снижает водостойкость пластика, и наоборот — пластики на основе смол 21а, 22а, 21х22а, 22в, 239 более водостойки — суточное водопоглощение их меньше 1,5%, предельное меньше 4%.

Исследования показали, что применение различных феноло-формальдегидных смол позволит получать пластики с необходимыми преобладающими свойствами.

В дальнейшем, в качестве связующего для композиционных древесных пластиков нами выбраны фенолоспирты, и исследование влияния основных технологических факторов на свойства пластика проводилось на прессматериале из смеси опилок с фенолоспиртами.

Выбор фенолоспиртов обосновывается тем, что они имеют ряд преимуществ по сравнению с другими феноло-формальдегидными смолами: композиционные древесные пластики на их основе обладают высокими физико-механическими свойствами, фенолоспирты, обладая невысоким молекулярным весом и высокой полярностью, хорошо пропитывают частицы древесины, проникая в межклеточные пространства и клеточные стенки; под действием температуры и давления фенолоспирты помимо объемного структурирования, с образованием нерастворимого неплавкого полимера образуют физико-химические связи с древесным наполнителем; хорошая растворимость фенолоспиртов в воде исключает применение органических растворителей; для процесса их поликонден-

сации не требуется добавления катализаторов; срок хранения и использования фенолоспиртов дольше, чем других феноло-формальдегидных смол; способ получения их не требует сложной аппаратуры и может быть налажен на месте потребления; фенолоспирты не огнеопасны; имеют промышленное многотоннажное производство (Орехово-Зуевский и Кемеровский заводы "Карболит") и сравнительно низкую стоимость.

В ПЯТОЙ ГЛАВЕ изложены результаты экспериментальных исследований влияния основных технологических факторов на свойства композиционного древесного пластика на основе фенолоспиртов.

Влияние влажности.

С уменьшением влажности прессматериала предел прочности при сжатии, твердость и водостойкость пластика увеличиваются, имея максимальные значения при влажности прессматериала менее 3%. Максимальные значения предела прочности при статическом изгибе и ударной вязкости достигаются при влажности прессматериала соответственно 7-9%, 15-17% и зависят от содержания связующего в прессматериале. Зависимость оптимальной влажности W_{np} от содержания связующего K в прессматериале для пластиков общего назначения определяется выражением:

$$W_{np} = 10 e^{-0,012 K} \quad (1)$$

Влияние фракционного состава древесного наполнителя на свойства пластика.

В качестве наполнителя использовались березовые опилки от лесорама, рассортированные на фракции 0,01-0,3 мм, 0,3-0,6 мм, 0,6-1,25 мм, 1,25-2,5 мм, 2,5-5,0 мм и смеси фракций 0,01-0,6 мм, 0,01-1,25 мм, 0,01-2,5 мм, 0,01-5,0 мм.

Анализ гранулометрического состава древесного наполнителя проводился ситовым методом и позволил определить весовые выходы классов разной крупности, суммарный выход по плюсу, называющий, сколько материала от всей пробы больше данного

размера, построить гистограмму распределения крупности частиц наполнителя. Для выравнивания опытных данных нами использовано уравнение Розина-Рамлера

$$y = \frac{d\omega}{dh} = 100nbh^{n-1}e^{-bh^n},$$

которое более широко известно в форме уравнения суммарной характеристики по плюсу

$$R = 100e^{-bh^n}, \quad (2)$$

где: $d\omega$ - вес частиц в бесконечно малом интервале крупности dh , г;

n - показатель, характеризующий рассеяние частиц по крупности;

h - текущий средний размер частиц, мм;

b - постоянный коэффициент.

Принимая $b = \left(\frac{1}{h_e}\right)^n$ и дважды логарифмируя уравнение (2), получим

$$\lg \lg \left(\frac{100}{R} \right) = n \lg h - n \lg h_e + \lg \lg e,$$

т.е. в координатах $\lg \lg \left(\frac{100}{R} \right)$ и $\lg h$ уравнение (2) спрямляется. Параметр n определяется как тангенс угла наклона прямой, а h_e - как h соответствующий выходу 36,8%. Найдено, что $n = 2$ и $h_e = 2$. Уравнение суммарной характеристики примет вид:

$$R = 100e^{-0,25h^2}, \quad (3)$$

а уравнение кривой распределения выразится формулой:

$$y = 50e^{-0,25h^2} \quad (4)$$

Кривая распределения отходов от лесопильной рамы показы-

вает, что максимальный выход имеют опилки с размером 1,41 мм и наибольший удельный вес имеют классы крупности от 0,9 до 2,5 мм, составляющие около 60% отходов.

Уравнения (3) и (4) характеризуют распределение частиц наполнителя только по их среднему линейному размеру, которым является ширина. Изменения размеров частиц по другим размерам (толщине и длине) в них не учитываются. Зная соотношение основных размеров частиц в смеси, а также уравнение кривой распределения по одному из линейных размеров, можно определять такие важные характеристики смеси, как общую поверхность частиц для разных классов или их средний диаметр. Эти величины непосредственно связаны с прочностными показателями пластика.

Определение линейных размеров частиц наполнителя проводилось по трем взаимноперпендикулярным плоскостям, т.е. длине l , ширине h и толщине t . Из каждого класса крупности были взяты выборки величиной в 1 гр. и определены средние значения основных размеров частиц. Зависимость изменения l и t от h близка к линейной, коэффициенты корреляции равны $r_l = 0,951$, $r_t = 0,955$. уравнения линейной регрессии определяются выражениями:

$$l = 3,15 h, \quad (5)$$

$$t = 0,42 h. \quad (6)$$

Вычисление общей внешней поверхности частиц наполнителя и их среднего диаметра проводилось нами при следующих допущениях: 1) форма опилок принималась за прямоугольный параллелепипед с размерами l , h , t ; 2) плотность опилок принята постоянной по всему ряду крупности; 3) предельная минимальная крупность опилок равна 0,01 мм. Теоретический расчет внешней поверхности древесного наполнителя производился суммированием поверхности элементарных классов, которая в свою очередь определялась как произведение числа частиц на поверхность одной частицы. Поверхность элементарного класса равна:

$$ds = \frac{2d\omega}{\delta l h t} (l h + h t + l t), \quad (7)$$

где: δ - плотность древесины.

Зная уравнение распределения частиц по ширине (4), уравнение (7) приведем к виду

$$ds = \frac{100(lh + ht + lt)h}{\delta lht} e^{-0,25h^2} dh \quad (8)$$

Тогда общая поверхность частиц древесного наполнителя в классе $h_2 - h_1$, интегрируя уравнение (8) и учитывая зависимости (5) и (6), определится выражением:

$$S_{h_2-h_1} = \frac{371}{\delta} \int_{h_1}^{h_2} e^{-0,25h^2} dh \quad (9)$$

Интеграл (9) можно вычислить с помощью специальной функции $\Phi(qh)$. Тогда общая поверхность наполнителя при $\delta = 0,0006 \text{ г/мм}^3$ может быть выражена

$$S_{h_2-h_1} = 218 \cdot 10^4 [\Phi(0,5h_2) - \Phi(0,5h_1)] \quad (10)$$

Определение среднего диаметра частиц фракции наполнителя производилось с сохранением удельной поверхности частиц этой фракции. Для частиц, имеющих форму параллелепипеда, за диаметр принималось среднее гармоническое ее трех размеров

$$d = \frac{3lht}{lh + ht + lt} \quad (11)$$

Исходное уравнение для определения среднего диаметра наполнителя являлось

$$D = \frac{\sum_{i=1}^m \omega_i}{\sum_{i=1}^m \frac{\omega_i}{d}} \quad (12)$$

Произведя замену знака суммы интегралом и используя уравнения

(3), (5), (6), (7) и (II), получим выражение для определения среднего диаметра наполнителя

$$D_{h_2 h_1} = \frac{e^{-0,25 h_1^2} - e^{-0,25 h_2^2}}{1,1 [\Phi(0,5 h_2) - \Phi(0,5 h_1)]} \quad (13)$$

Результаты вычислений среднего диаметра и поверхности частиц древесного наполнителя для разных фракций представлены в табл. 2.

Таблица 2

Класс крупности частиц	Поверхность класса, см ²	Выход класса, г	Удельная поверхность класса, см ² /г	Средний диаметр частиц, мм
0,01-5,0	21760	99,81	218	0,920
0,01-2,5	20060	79,00	254	0,788
0,01-1,25	13520	32,46	414	0,482
0,01-0,6	7000	8,61	810	0,247
0,01-0,3	3460	2,23	1550	0,130
0,3-0,6	3540	6,38	560	0,362
0,6-1,25	6480	23,85	270	0,736
1,25-2,5	6600	46,54	142	1,410
2,5-5,0	1604	20,81	82	2,460

Зависимость удельной поверхности от среднего диаметра частиц наполнителя определяется соотношением:

$$S_{уд} = \frac{200}{D} \quad (14)$$

Удельная поверхность частиц наполнителя находится в обратной зависимости от их среднего диаметра: чем меньше средний диаметр фракции, тем больше ее удельная поверхность и тем больше общая поверхность частиц наполнителя в образце пластика.

Изучение физико-механических свойств пластика (рис.1) показало, что дробные фракции 0,01-0,3 мм, 0,3-0,6 мм, 0,6-1,25 мм, 1,25-2,5 мм, 2,5-5,0 мм со средним диаметром 0,13 мм, 0,362 мм, 0,736 мм, 1,41 мм, 2,46 мм оказывают большее влияние на изменение свойств пластика, чем смеси фракций 0,01-0,6 мм, 0,01-1,25 мм, 0,01-2,5 мм, 0,01-5,0 мм со средним диаметром 0,247 мм, 0,482 мм, 0,788 мм, 0,920 мм. Показатели свойств пластика, изготовленного на смесях фракций, изменяются незначительно.

Статистическая обработка наблюдений показала, что дисперсия S_0^2 , учитывающая случайную ошибку показателя пластика, изготовленного на смесях и дисперсия S_y^2 , характеризующая разброс средних значений показателя и случайный разброс, отличаются незначимо. Следовательно, изменение показателя свойств пластика, изготовленного на смесях, от среднего диаметра смеси является незначительным и образовано за счет случайных ошибок опыта. Сравнение дисперсий S_0^2 и S_y^2 для показателей пластиков, изготовленных на дробных фракциях, показало, что их различие значимо. И, следовательно, имеется определенная зависимость показателей от среднего диаметра частиц фракций.

Исходя из экспериментальных данных, эта зависимость может быть представлена следующим уравнением приближенной регрессии:

$$y = \alpha + \beta \lg D \quad (15)$$

Уравнение регрессии (15) можно считать окончательным, так как дисперсия S_1^2 , характеризующая меру рассеяния значений показателя вокруг приближенной регрессии, незначимо отличается от дисперсии S_0^2 . И, следовательно, дисперсия S_1^2 образована в основном за счет случайных ошибок. Значения коэффициентов α , β , дисперсий S_0^2 , S_y^2 , S_1^2 , сравнение дисперсий по критерию Фишера и корреляционное отношение η , характеризующее тесноту группировки экспериментальных значений показателя относительно линии регрессии, приведено в табл.3.

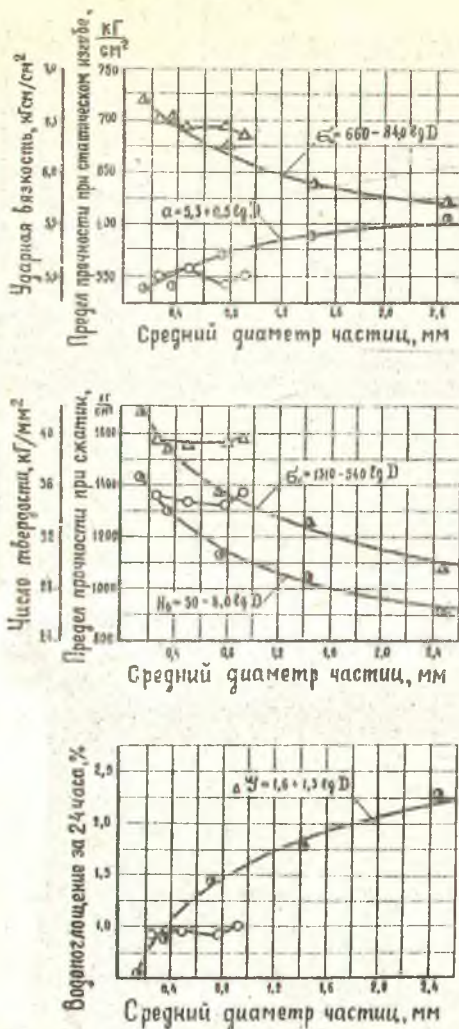


Рис. I. Зависимость физико-механических свойств пластика от среднего диаметра частиц наполнителя:
 $\Delta, \circ$ — смеси фракций; $\Delta, \circ$ — дробные фракции.

Таблица 3

Результаты статистической обработки экспериментальных данных

Показатели	Состав наполните- ля	Дисперсии			Сравнение дисперсий			Коэффициенты регрессии		Корреля- ционное отношение
		s_0^2	s_1^2	s_4^2	$\frac{s_1^2}{s_0^2}$	$\frac{s_4^2}{s_0^2}$	$F_{0,95}$	α	β	
Предел прочности при сжатии, кг/см ²	дробные фракции	3200	78100	4120	24,4	1,3	1,29	1,3	1310	-540 0,973
	смеси	3200	3480	-	1,09	1,3	-	-	-	-
Число твёрдости, кг/мм ²	дробные фракции	12,3	33,4	13,7	2,72	1,3	1,11	1,3	30	-8,0 0,777
	смеси	12,3	14,6	-	1,19	1,3	-	-	-	-
Предел прочности при статическом изгибе, кг/см ²	дробные фракции	960	3420	1030	3,56	1,3	1,08	1,3	660	-84 0,83
	смеси	960	1190	-	1,24	1,3	-	-	-	-
Ударная вязкость, кгсм/см ²	дробные фракции	0,15	0,27	0,165	1,8	1,3	1,1	1,3	5,3	0,5 0,625
	смеси	0,15	0,157	-	1,05	1,3	-	-	-	-
Водопогло- щение за 24 часа, %	дробные фракции	0,05	0,44	0,07	8,8	1,9	1,4	1,8	1,6	1,3 0,916
	смеси	0,05	0,065	-	1,3	1,9	-	-	-	-

Используя уравнение (14), зависимость показателей свойств пластика от среднего диаметра частиц наполнителя (15) можно разрешить относительно удельной поверхности наполнителя.

Таким образом, исследования показали, что размер частиц дробных фракций оказывает существенное влияние на показатели свойств пластика. Физическая сущность этого явления состоит в том, что с уменьшением размеров частиц увеличивается их активная поверхность, активизируются химические и физико-химические процессы, происходящие при изготовлении пластика. Показатели свойств пластика, изготовленного на смесях, изменяются незначительно и позволяют лучше сохранить их свойства. Это объясняется тем, что средний диаметр частиц смесей одного порядка и частицы наполнителя имеют примерно одинаковую укладку в образце пластика.

Влияние молярных соотношений фенола к формальдегиду при синтезе фенолоспиртов на механические характеристики отвержденной смолы и пластика.

Сравнение механических характеристик отвержденной смолы и показателей свойств пластика на фенолоспиртах, синтезированных с молярными соотношениями фенола к формальдегиду: 1:2,5; 1:2,0; 1:1,5; 1:1; 1:0,8; 1:0,7; 1:0,65 показывает, что наиболее высокими значениями свойств обладают пластики на основе фенолоспиртов, синтезированных при соотношении фенола к формальдегиду 1:2,5. Фенолоспирты с этим соотношением имеют наибольшую клеящую способность, что очень важно для композиционных древесных пластиков и наименьший процент содержания свободного фенола.

Влияние содержания связующего и режимов прессования на физико-механические свойства пластика.

Изучение влияния содержания связующего в пластике, температуры прессования, времени выдержки на свойства пластика производилось во взаимосвязи. Факторы задавались дискретно: содержание связующего ~ 3,7; 15; 30; 50%; температура пресс-



содержания - 130, 140, 150, 160, 170, 180°C; время выдержки прессматериала под давлением - 0,25; 0,50; 1,0; 2,0 мин. на 1 мм толщины образца.

Исследование влияния содержания связующего в пластике на его свойства показало, что предел прочности при статическом изгибе и ударная вязкость возрастают с уменьшением содержания связующего в пластике, имея наибольшие значения показателей соответственно при 15% и 7% и снижаясь при дальнейшем уменьшении связующего в пластике.

При уменьшении связующего в древесном пластике возрастает доля наполнителя и его поверхности, происходит уменьшение толщины пленки связующего, обволакивающей частицы наполнителя. Уменьшение толщины пленки между частицами наполнителя улучшает склеивание их и увеличивает прочностные свойства пластика.

Предел прочности при сжатии и число твердости возрастают с увеличением содержания связующего в пластике. Наибольшие значения этих показателей наблюдаются в зависимости от температуры прессования при содержании связующего от 30 до 50%. С увеличением содержания связующего возрастает толщина пленки, обволакивающей частицы наполнителя, и проникновение его в микро- и субмикро структуру древесных частиц. При большом содержании связующего в процессе горячего прессования в пластике образуется сплошная пространственная структура резита с большим числом поперечных связей. Прочность такого пластика будет определяться свойствами отвержденного резита, который придает пластику жесткость структуры. Пластики с такой структурой хорошо сопротивляются сжатию, дают высокие показатели числа твердости, но снижают сопротивляемость ударным нагрузкам.

Водопоглощение пластика уменьшается с ростом содержания связующего в нем. Уменьшение водопоглощения можно объяснить тем, что с увеличением связующего возрастает толщина пленки связующего, обволакивающей частицы наполнителя и тем самым предотвращается адсорбирование воды частицами древесины и нахождение ее гидроксильных групп. Кроме того, фенолоспирты,

имея большое количество активных функциональных групп, блокируют гидроксиды целлюлозы.

На прочностные свойства и водостойкость пластика наряду со связующим оказывает большое влияние температура прессования и время выдержки. Влияние температуры и времени выдержки на свойства пластика можно проследить по графикам, представленным на рис.2,3. Как видно из графиков предел прочности при статическом изгибе и сжатии увеличивается, а водопоглощение уменьшается с увеличением температуры до определенной величины, которая определяется как временем выдержки, так и содержанием связующего в прессматериале.

Время выдержки зависит от скорости реакции взаимодействия функциональных групп в цепях макромолекул связующего в процессе прогрева прессматериала. В зависимости от того, как протекает реакция поликонденсации и достаточно ли времени выдержки для ее осуществления, будут изменяться показатели свойств пластика. Влияние времени выдержки прессматериала под давлением на показатели пластика нами рассматривалось во взаимосвязи с температурой прессования.

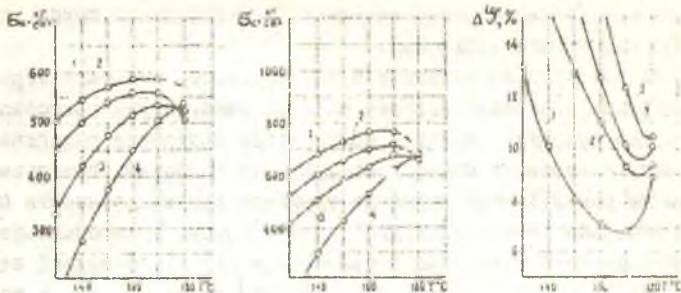
Пределы изменения значений температуры, при которой показатели пластика на фенолоспиртах принимают наибольшие значения в зависимости от времени выдержки и содержания связующего в прессматериале, представлены в табл.4.

Таблица 4

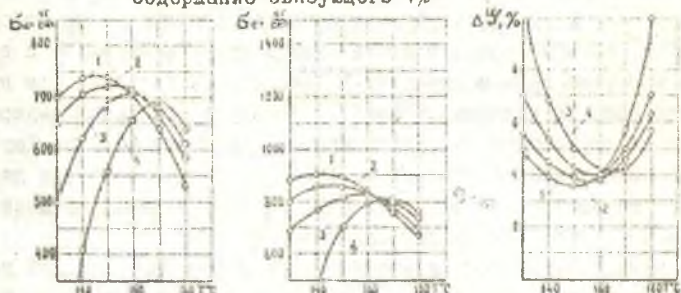
Содержание связующего в прессматериале,	Время выдержки под давлением, мин/кг			
	0,25	0,5	1,0	2,0
3	175-183	170-176	165-172	162-171
7	165-171	158-163	154-158	146-152
15	159-163	153-157	148-153	143-147
30	154-158	148-153	143-148	138-143
50	152-157	146-150	141-145	136-141

Как видно из таблицы, оптимальная температура прессования,

Содержание связующего 3%



Содержание связующего 7%



Содержание связующего 15%

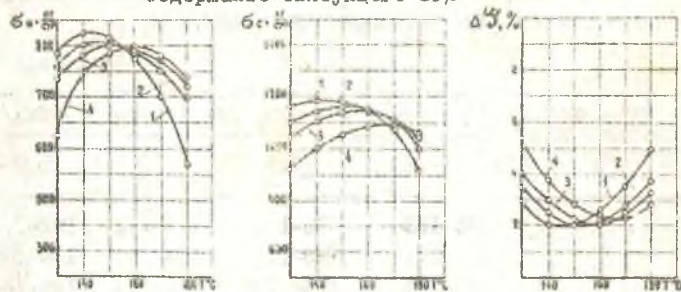
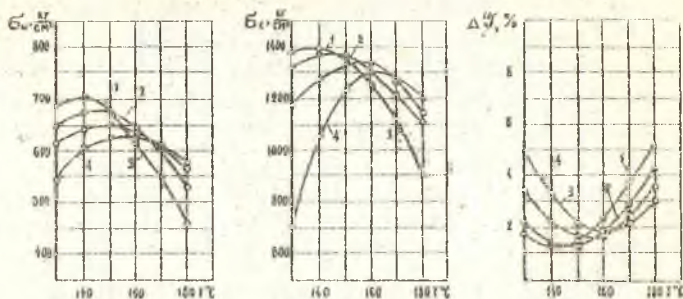


Рис. 2. Зависимость предела прочности пластика при статическом изгибе ($\sigma_{ст}$), сжатии ($\sigma_{сж}$) и водопоглощения ($\Delta\gamma$) от температуры прессования при разном содержании связующего в пластике и времени выдержки: 1 — 2,0 мин/мм; 2 — 1,0 мин/мм; 3 — 0,5 мин/мм; 4 — 0,25 мин/мм.

Содержание связующего 30%



Содержание связующего 50%

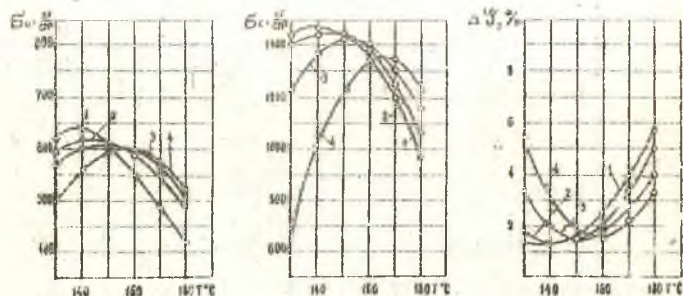


Рис.3. Зависимость предела прочности пластика при статическом изгибе (B_u), сжатии (B_c) и водопоглощения (ΔU) от температуры прессования при разном содержании связующего в пластике и времени выдержки: 1 — 2,0 мин/мм; 2 — 1,0 мин/мм; 3 — 0,5 мин/мм; 4 — 0,25 мин/мм.

при которой получаются наибольшие значения показателей пластика, не постоянна, а определяется содержанием связующего в пластике и временем выдержки прессматериала под давлением, при снижении времени выдержки прессматериала под давлением необходимо повышать температуру прессования. Зависимость оптимальной температуры прессования от времени выдержки τ и содержания связующего K в пластике может быть выражена эмпирической формулой

$$T = 138 \left(\frac{K}{100} \right)^{-0,045} \tau^{-0,051} \quad (16)$$

Анализируя полученный экспериментальный материал, можно установить режим прессования и содержание связующего в композиционном древесном пластике на фенолоспиртах, при которых он имеет наибольшую прочность и наименьшее водопоглощение (табл.5).

Таблица 5

Детали	Содержание связующего в пресс-материале, %	Влажность + летучие вещества пресс-материала, %	Режим прессования		
			давление, кг/см ²	температура, град.	время выдержки, мин/мм
Несложной конфигурации	15-20	8-9	500-600	150-160	0,7-1,5
Сложного профиля	30-35	6-8	400-450	145	1,0-1,2
Декоративного назначения	40-45	5-7	250-300	140-145	0,8-1,2
Повышенной водостойкости	35-40	5-6	300	145	1,0-1,5
Повышенной твердости	35-40	2-4	400-450	140-145	1,0-2,0
Электроизоляционные	30	2-4	400	145	1,0-1,5

Для более полной характеристики полученного материала нами дополнительно были определены диэлектрические свойства,

модуль упругости, теплостойкость, маслостойкость и некоторые физико-механические свойства пластика после старения (табл.6).

Таблица 6

Показатели	Содержание связующего			
	до старения		после старения	
	15%	30%	15%	30%
I. Предел прочности:				
при статическом изгибе, кг/см ²	800	655	739	609
при сжатии, кг/см ²	1200	1370	1152	1210
2. Модуль упругости, кг/см ²	90000	79000	-	-
3. Ударная вязкость, кгсм/см ²	7,3	5,5	7,3	5,1
4. Число твердости, кг/мм ²	29	32	26	28
5. Теплостойкость по Мартенсу, °C	140	120	-	-
6. Водопоглощение за 24 часа, %	1,0	0,5	1,6	0,8
7. Маслостойкость за 42 часа, %	0,10	0,08	0,17	0,15
8. Удельное объемное сопротивление, ом·см	$5 \cdot 10^{11}$	$4,87 \cdot 10^9$	$2,2 \cdot 10^{10}$	$4,48 \cdot 10^9$
9. Удельное поверхностное сопротивление, ом	$5 \cdot 10^{11}$	$1,78 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^{10}$	$8,82 \cdot 10^9$
10. Пробивное напряжение, кв/мм	3,42	2,55	3,59	2,9
11. Тангенс угла диэлектрических потерь (50 кГц)	0,12	0,25	0,11	0,27
12. Диэлектрическая проницаемость (50 кГц)	7,0	8,3	6,5	9,1

Полученные результаты исследований показывают, что композиционные древесные пластики на основе фенолоспиртов обладают сравнительно высокими диэлектрическими свойствами. Обладают хорошими физико-механическими показателями, они могут найти широкое применение в промышленности не только как конструкционные, но и как электроизоляционные материалы. Процесс старения этих пластиков протекает незначительно, со сравнительно малыми изменениями как физико-механических свойств, так и диэлектрических.

В ШЕСТОЙ ГЛАВЕ дается технологическая схема производства пластика из опилок на основе фенолоспиртов и экономическая эффективность.

Промышленная проверка лабораторных исследований, проведенная на станкостроительном заводе им.С.М.Кирова, показала, что детали, отпрессованные из смеси опилок с фенолоспиртами, удовлетворяют техническим требованиям. На основании литературного обзора, экспериментальных исследований, промышленной проверки предлагается технологическая схема производства композиционного древесного пластика на основе фенолоспиртов.

Затраты на изготовление 1 кг прессматериала на фенолоспиртах относительно бакелитового лака сокращаются на 28,5 коп., что составляет 40,7%. Источником снижения затрат является уменьшение стоимости сырья и материалов и снижение трудоемкости приготовления прессматериала. Годовая экономия только от замены связующего на станкостроительном заводе им.С.М.Кирова составит 10759,8 руб. Годовая экономия от замены бакелитового лака фенолоспиртами для предприятий Белоруссии, производящих композиционные древесные пластики, составит около 500000 руб.

ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

Выполненная работа позволяет сделать следующие выводы:

1. Кроме общепринятых смол СБС-1 и С-35, в производстве композиционных древесных пластиков могут быть использованы феноло-формальдегидные смолы ФС, 21э, 22э, 228, 239, С-1-30, С-1-50, 249, 248, ФМ-2.

2. В зависимости от требуемых свойств древесного пластика, назначения изделий определяется и вид связующего. Для получения древесного пластика с высоким статическим изгибом и ударной вязкостью рекомендуется использовать смолы $\Phi C, C-I-50, C-I-30, 249, CBC-I$. Для получения материала с высокой твердостью и сопротивлением сжатию рекомендуются смолы $\Phi C, 228, 2Ia, 22a, 239, CBC-I$. Водостойкие пластики получают на основе смол $22a, 2Ia, 228, 239, \Phi C, CBC-I$.

3. Наиболее высокими физико-механическими показателями обладает пластик на основе фенолоспиртов. Имея низкий молекулярный вес, большое количество полярных групп, фенолоспирты легко проникают в микро- и субмикроструктуру древесины, образуя физико-химические связи. Под действием давления при повышенной температуре получается новый конструкционный материал, сочетающий в себе свойства древесины и полимера.

4. Установлена зависимость (I) оптимальной влажности прессматериала от содержания связующего для пластиков общего назначения.

5. Анализ фракционного состава мелких отходов лесопильного производства показал, что максимальный выход имеют опилки с размером $1,4I$ мм. Наибольший удельный вес отходов приходится на размер опилок от $0,9$ до $2,5$ мм.

6. Установлено, что применение наполнителя, состоящего из дробных фракций, оказывает большое влияние на изменение свойств пластика, чем наполнитель из смесей этих фракций. Наполнитель, состоящий из смесей разных фракций, позволяет лучше сохранить основные свойства. В целях более полного использования отходов лесопильного производства и сохранения физико-механических показателей древесного пластика рекомендуется применять наполнитель с размером частиц, прошедших через сито $2,5$ мм.

7. Выведены формулы (IO), (I3) для расчета поверхности и среднего диаметра древесных частиц наполнителя. Определена зависимость влияния среднего диаметра частиц фракций наполнителя на физико-механические свойства пластика (табл.3).

8. Наиболее высокими показателями физико-механических

свойств обладает пластик на основе фенолоспиртов, синтезированных при молярном соотношении фенола к формальдегиду 1:2,5.

9. Максимальные показатели предела прочности при сжатии, твердости, водостойкости пластика получаются при содержании связующего 35-45%. С уменьшением содержания связующего увеличивается предел прочности при статическом изгибе и ударной вязкости. Максимальные показатели достигаются соответственно при 15% и 7% связующего.

10. Температура прессования, при которой получают наибольшие показатели пластика, определяется временем выдержки материала под давлением и содержанием связующего в пластике. С уменьшением связующего и времени выдержки рекомендуется повышать температуру прессования пластика. Выведена зависимость (16) оптимальной температуры прессования от содержания связующего и времени выдержки прессматериала под давлением.

11. Процессы старения пластиков на фенолоспиртах протекают неинтенсивно со сравнительно малыми изменениями как механических, так и диэлектрических свойств.

12. Установлены оптимальные режимы прессования композиционных древесных пластиков на фенолоспиртах, при которых они имеют наиболее высокую прочность и меньшее водопоглощение (табл.5).

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. Свойства композиционных древесных пластиков, полученных на различных феноло-формальдегидных смолах. - В сб. "Получение и применение в народном хозяйстве пластифицированной древесины и изделий из нее". Ч.1. Рига, 1968. (Тезисы докладов. В соавторстве с А.Н.Маниным).

2. Композиционный древесный пластик на основе фенолоспиртов. Материалы научно-технической конференции по итогам научных работ 1968 года. (Краткие сообщения). Минск, 1969.

3. Производство деталей из композиционных древесных пластиков на фенолоспиртах. Листок технической информации, 15/8. БелНИИЛТИ, Минск, 1969. (В соавторстве с Ю.В.Вихровым и С.Ю.Казакевич).

4. Определение технологических характеристик композиционных древесных пластиков. - "Механическая обработка древесины". ЦНИИТЭИЛеспром, № 10, 1969.

5. Влияние влажности прессмассы на свойства композиционных древесных пластиков на фенолоспиртах. Тезисы докладов научно-технической конференции молодых ученых Белоруссии. Минск, 1969.

6. Сравнение физико-механических свойств пластиков, полученных на различных феноло-формальдегидных смолах. - В сб. "Пластификация и модификация древесины". Изд-во АН Латв.ССР, Рига, 1970. (В соавторстве с А.Н.Мининым).

7. К вопросу пропитки древесного наполнителя фенолоспиртами. Материалы научно-технической конференции по итогам научных работ 1969 года. Минск, 1970.

8. Подполнение ^{всемействе} пластика. - "Промышленность Белоруссии", № 8, 1970. (В соавторстве с А.Н.Мининым).

Основные результаты работы доложены и обсуждены на следующих научно-технических конференциях:

1. Всесоюзное совещание "Получение и применение в народном хозяйстве пластифицированной древесины и изделий из нее", Рига, ноябрь 1968 года.

2. Научно-техническая конференция, посвященная 50-летию БССР и КПБ и 100-летию со дня рождения В.И.Ленина. Минск, БТИ им.С.М.Кирова, апрель 1969 года.

3. Научно-техническая конференция молодых ученых Белоруссии, посвященная 100-летию со дня рождения В.И.Ленина. Минск, ноябрь 1969 года.

АТ 08355 зак. III тир. 150 25.6.1970 года
БТД им. С.М.Кирова, Минск, Свердлова, 13