

ТМГХ за 30 минут составила 39 % и 77 % соответственно. Сопоставляя полученные результаты с данными ЭПР-спектроскопии, можно заключить, что в случае  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cu(II)(B)}$  катализатором окисления ТМГХ выступают монокомплексы  $\text{Cu(II)}$ , а в  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cu(II)(A)}$  – кластеры оксида меди(II), которые, как известно [3], не дают ЭПР-сигнала.

Таким образом, в результате проведенных исследований разработана методика синтеза ксерогелей  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cu(II)}$ , не требующая при гидролизе прекурсоров использования растворителя и кислотно-основных катализаторов.

#### Библиографический список

1. Chen R.F., Zhang C.X., Deng J., Song G.Q. Preparation and photocatalytic activity of  $\text{Cu}^{2+}$ -doped  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  // *Inter. J. Minerals, Metallurgy and Materials*. 2009. V.16, N 2. P. 220–225.

2. Шишмаков А.Б. [и др.]. Синтез  $\text{Cu(II)}$ -содержащих бинарных ксерогелей  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  гидролизом смеси тетрабутоксититана, тетраэтоксисилана и хлорида меди(II) в водно-аммиачной атмосфере / А.Б. Шишмаков, М.С. Молочников, Д.О. Антонов, О.В. Корякова, А.С. Селезнев, Л.А. Петров // *Журнал прикладной химии*. 2013. Т.86, №3. С. 321-327.

3. Шишмаков А.Б. [и др.]. ЭПР-спектроскопическое исследование комплексов меди(II) в матрице геля диоксида титана, модифицированного порошковой целлюлозой / А.Б. Шишмаков, Е.Г. Ковалева, Ю.В. Микушина, Е.В. Паршина, Л.С. Молочников, Л.А. Петров // *Журнал неорганической химии*. 2010. Т.55, №6. С. 1004 – 1008.

УДК 678

Соиск. Н.С. Баулина  
Рук. О.Ф. Шишлов  
ОАО «Уралхимпласт», Нижний Тагил  
Рук. В.В. Глухих  
УГЛТУ, Екатеринбург

#### **ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФЕНОЛКАРДАНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ПРОПИТОЧНЫХ СМОЛ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ИМПРЕГНИРОВАННОЙ БУМАГИ**

Древесностружечные плиты и фанера, ламинированные бумажно-смоляными пленками на основе фенолформальдегидных смол, широко используются в производстве мебели, строительстве, при изготовлении

транспортных средств, упаковки и в других областях. Благодаря ламинированию увеличиваются экологичность древесных материалов, устойчивость к истиранию и повреждениям, воздействию химических веществ и влаги.\*

Предварительные исследования, выполненные в ОАО «Уралхимпласт» и на кафедре технологии переработки пластических масс УГЛТУ, позволили установить, что в качестве перспективного пропиточного состава, позволяющего изготавливать бумажносмоляные пленки, предназначенные для ламинирования водостойких древесностружечных плит и фанеры, может быть использована фенолоформальдегидная смола, модифицированная карданолом (ПФКФС).

Для определения оптимальной рецептуры ПФКФС был проведен синтез смол с различным содержанием в них карданола (степень замещения фенола на карданол составляла от 0 до 30 %) при постоянстве мольного соотношения фенолов (смеси фенол + карданол) к формальдегиду.

Результаты анализа полученных пропиточных смол с разной долей замещения фенола на карданол представлены в таблице.

Свойства пропиточных фенолкарданолформальдегидных смол

№	Показатель	Доля карданола в фенолах, мас. %					
		0	4,4	10	15	25,7	30
1	Вязкость по ВЗ-4, с	16,1	16,4	16,0	16,6	16,2	16,2
2	Массовая доля нелетучих веществ, %	50,27	47,49	46,48	50,36	48,06	48,47
3	Массовая доля щелочи, %	1,91	1,91	1,91	1,89	1,91	1,89
4	Массовая доля свободного фенола, %	0,30	0,30	0,51	0,46	1,73	2,65
5	Массовая доля свободного карданола, %	-	0	0	0	0	0
6	Массовая доля свободного формальдегида, %	1,12	1,10	0,72	0,87	1,65	2,04
7	Время желатинизации, с	168	173	138	170	176	197
8	Смешиваемость смолы с водой по объему	> 1:25	> 1:25	> 1:25	1:11,7	1:0,7	1:0,4
9	Пенетрация при 20 °С, с	11	14	8	10	4	3

Полученные образцы смол анализировали в течение двух месяцев при температуре хранения 8 – 10 °С по следующим показателям: вязкость, содержание свободного фенола и формальдегида, время пенетрации.

\* Кондратьев В.П., Кондращенко В.И. Синтетические клеи для древесных материалов. М.: Научный мир, 2004. 520 с.

Максимальное увеличение вязкости при хранении смол (рис. 1) было выявлено в образцах с 25 и 30 мас. % карданола. В течение двух месяцев вязкость вышеуказанных смол увеличилась в 3 - 4 раза, что связано с высоким содержанием свободных фенола и формальдегида в смолах на момент изготовления. Вязкость остальных образцов смол в конце срока хранения осталась практически на исходном уровне.

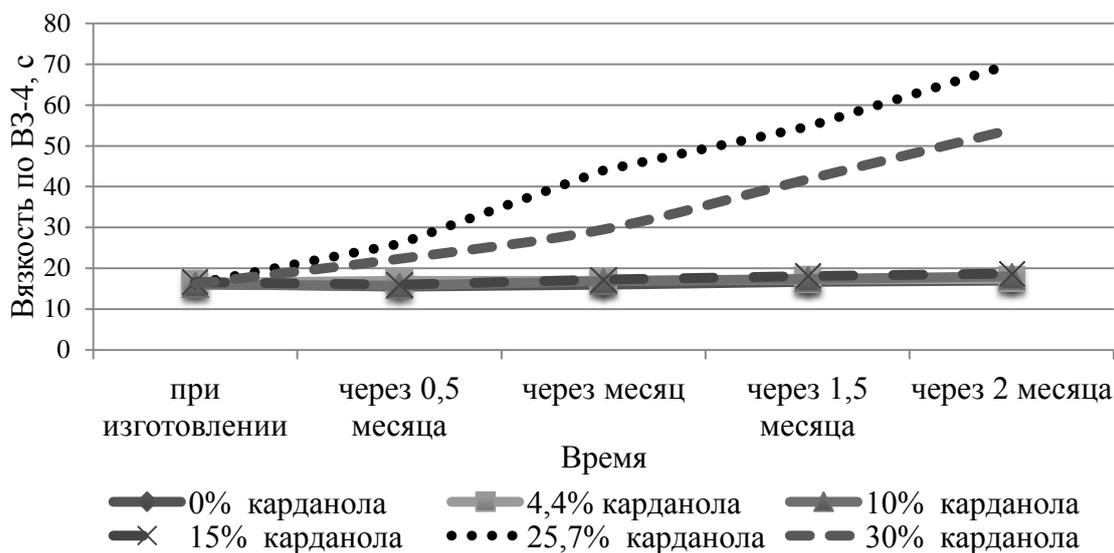


Рис. 1. Изменение вязкости смол при хранении

У всех тестируемых образцов смол в процессе хранения содержание свободных фенола и формальдегида уменьшилось (рис. 2 и 3). Наиболее сильное снижение концентрации фенола и формальдегида было выявлено в смолах с 25 и 30 мас. % карданола, что обусловлено высоким начальным содержанием этих веществ в данных образцах смол и дальнейшей конденсацией смол в процессе хранения.

Время пенетрации (рис. 4) практически не изменилось в смолах с 0 и 4,4 мас. % карданола, в смолах с 10 и 15 мас. % карданола оно увеличилось в 2-3 раза. При увеличении доли карданола более 15 мас. % время пропитывания бумаги увеличилось почти в 10 раз, что связано с существенным увеличением вязкости смол в процессе хранения.

Для термического анализа исследуемых смол использовали дифференциальный сканирующий калориметр METTLER TOLEDO DSC 823e/700. Для кинетических исследований процессов отверждения смол на кривых ДСК была выбрана температурная область 120-160 °С, как наиболее реальная для процессов производства импрегнированной бумаги и дальнейшего изготовления ламинированных древесных материалов.

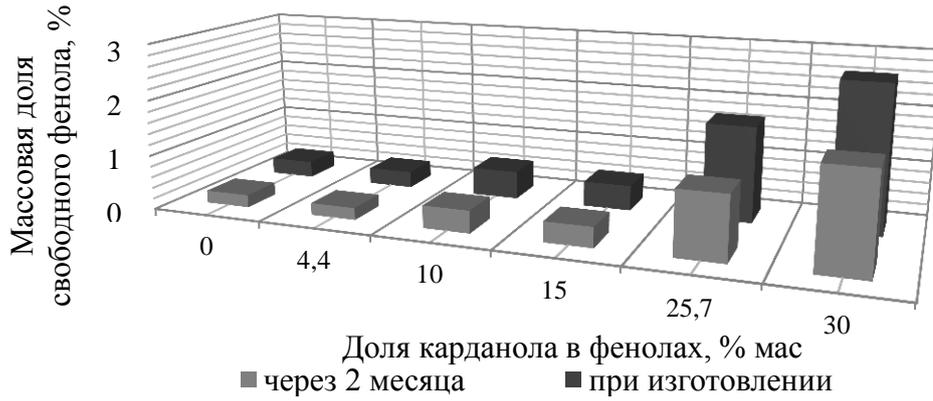


Рис. 2. Изменение содержания свободного фенола

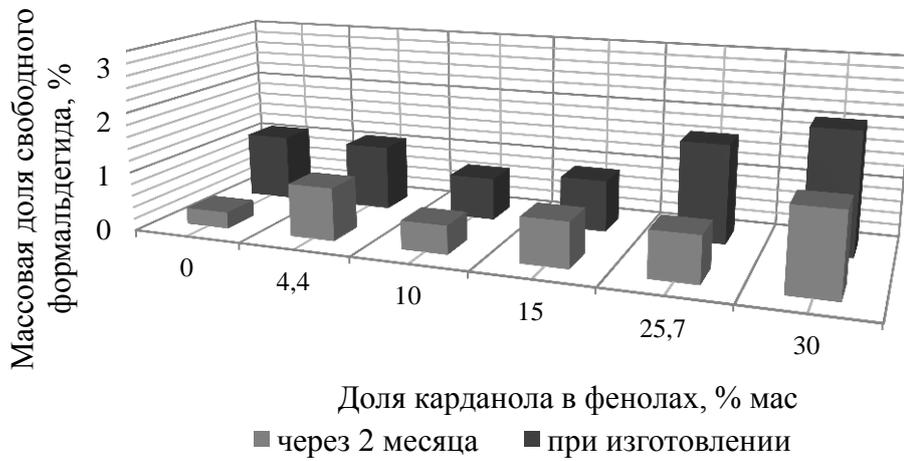


Рис. 3. Изменение содержания свободного формальдегида

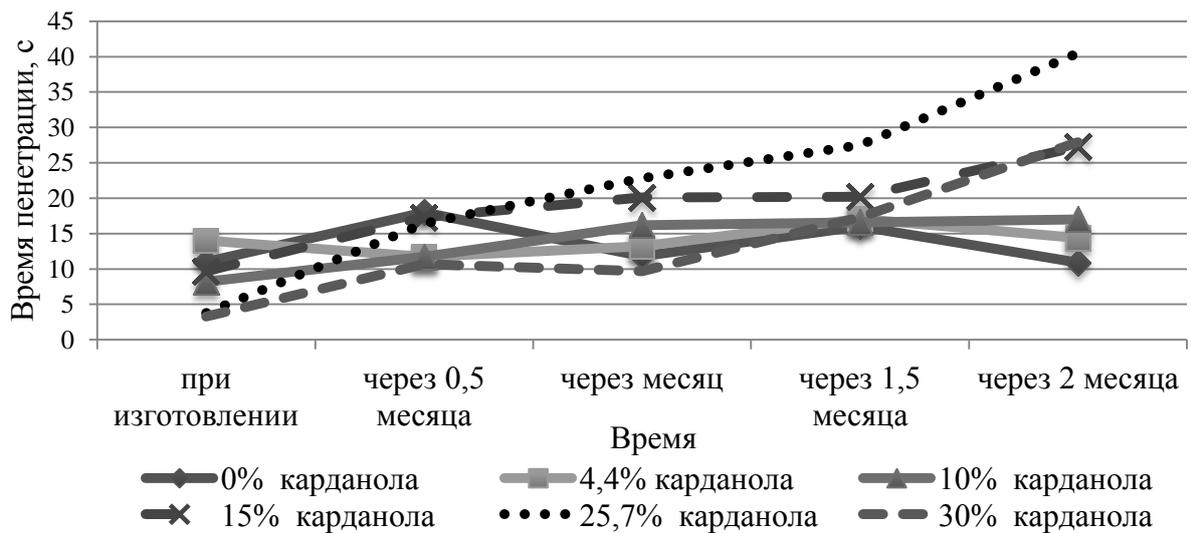


Рис. 4. Изменение времени пенетрации

Зависимость времени достижения степени конверсии 50 % ( $\tau_{50}$ ) и 90 % ( $\tau_{90}$ ) изучаемых образцов смол при 130 °С представлена на рис. 5.

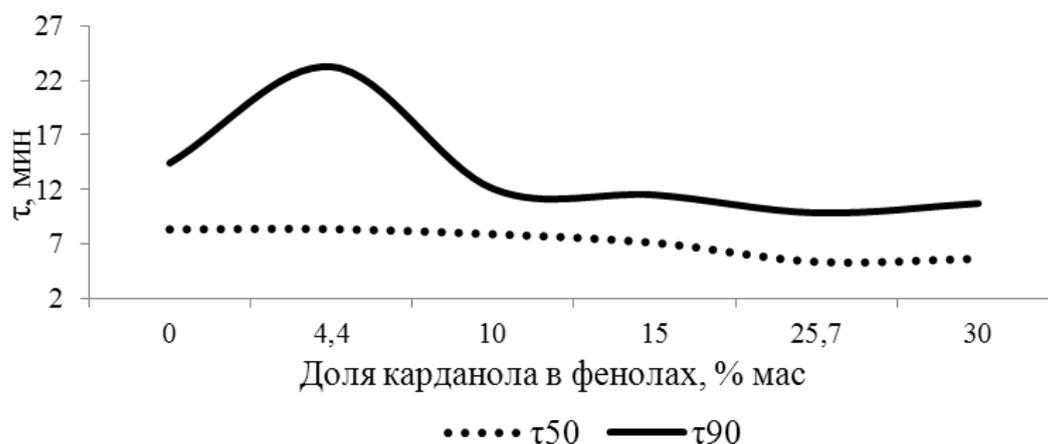


Рис. 5. Зависимость времени отверждения, при котором достигается степень превращения 50 % ( $\tau_{50}$ ) и 90 % ( $\tau_{90}$ ) при 130 °С

Высокая скорость отверждения смол со степенью замещения более 10 % фенола на карданол создает следующие благоприятные предпосылки для технологии ламинирования бумажносмоляными пленками древесных композиционных материалов:

- сокращение продолжительности горячего прессования;
- улучшение эксплуатационных свойств ламинированных материалов (повышение водостойкости, снижение выделения формальдегида) вследствие более высокой степени отверждения связующих.

Таким образом, весь комплекс свойств пропиточных смол ПФКФС и их сохранность в течение двух месяцев, а также возможность их получения в производственных условиях без существенного изменения аппаратурного оформления процесса позволяют использовать пропиточные фенолкарданолформальдегидные смолы для импрегнирования бумаги.