

А
Ш/65

На правах рукописи



Шишлов Олег Федорович

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ДРЕВЕСНЫХ КОМПОЗИТОВ
С НОВЫМИ КАРДАНОЛСОДЕРЖАЩИМИ АДГЕЗИВАМИ**

05.21.03 – технология и оборудование химической
переработки биомассы дерева; химия древесины

05.21.05 – древесиноведение, технология
и оборудование деревопереработки

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой
степени доктора технических наук

Екатеринбург - 2014

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет».

Научный консультант: доктор технических наук, профессор
Глухих Виктор Владимирович.

Официальные оппоненты: Алашкевич Юрий Давыдович,
доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой «Машины и аппараты
промышленных технологий» ФГБОУ ВПО
«Сибирский государственный
технологический университет»;

Угрюмов Сергей Алексеевич,
доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой лесозаготовительных
и деревоперерабатывающих производств
ФГБОУ ВПО «Костромской государственный
технологический университет»;

Шамаев Владимир Александрович,
доктор технических наук, профессор,
профессор кафедры древесиноведения
ФГБОУ ВПО «Воронежская государственная
лесотехническая академия»

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Казанский национальный
исследовательский технологический
университет»

Защита состоится 26 марта 2015 года в 10-00 часов, на заседании диссертационного совета Д. 212.281.02 при ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет» по адресу: 620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, зал заседаний – аудитория 401.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет»,

<http://www.usfeu.ru/nauka/dissertationnye-sovety.html>.

Автореферат разослан 2015 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук, доцент

Кузубина Нелли Валерьевна

Научная библиотека
УГЛТУ
г. Екатеринбург

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В Стратегии развития лесного комплекса Российской Федерации на период до 2020 года отмечается, что приоритетным направлением развития лесного комплекса в период до 2020 г. является «...развитие мощностей по глубокой механической, химической и энергетической переработке древесины». При этом необходимо решение задачи «...оптимизации экологической нагрузки на окружающую среду».

Одним из приоритетов инновационного сценария развития лесного комплекса в России предусматривается «...полномасштабное развитие деревянного малоэтажного домостроения и необходимых для этого конструкционных материалов на основе древесины, отвечающее задачам, поставленным Правительством Российской Федерации по решению жилищной проблемы».

Древесные композиционные материалы (ДКМ), содержащие как дисперсные (древесностружечные и древесноволокнистые плиты), так и листовые наполнители (фанера, древесный слоистый пластик) широко используются в мире в жилищном и промышленном строительстве, производстве мебели, различных отраслях техники. В составе связующих при производстве древесных композиционных материалов используют карбамидо-, фенол- и карбамидомеламиноформальдегидные смолы, изоцианаты и полимеры на их основе.

В России при производстве ДКМ с высокими показателями по водостойкости, используемых в строительных и отделочных работах, производстве электроизоляционных изделий, применяются связующие на основе фенолформальдегидных смол. Главным недостатком данного типа связующих является их токсичность, обусловленная выделением в процессе изготовления и эксплуатации фенола, формальдегида, растворителей.

Для получения отечественных адгезивов для деревообработки используется только синтетический фенол, основными сырьевыми ресурсами для получения которого являются нефть и природный газ. По оценкам некоторых экспертов запасов нефти и природного газа в мире хватит на 50 лет. Поэтому в настоящее время за рубежом активно проводятся исследования по замене невозобновляемого сырья для химической промышленности на возобновляемое. Такой подход является и экологически выгодным, исходя из принципов «зелёной» химии.

В последнее время в ряде стран Азии и Бразилии организовано промышленное производство фенола природного происхождения – карданола, представляющего собой фенол, содержащий в м-положении ненасыщенный линейный C_{15} алкильный заместитель. Имеющиеся литературные данные свидетельствуют о меньшей токсичности карданола, по сравнению с синтетическим фенолом, и о возможности получения связующих на его основе.

Не найдена конкретная научно-техническая и патентная информация о получении карданолсодержащих связующих для производства древесностружечных плит, фанеры, бакелизированной фанеры, древесного слоистого пластика, импрегнированной бумаги, фенопласта и карданолсодержащих полиуретановых связующих для производства древесностружечных плит и древесного слоистого пластика.

Цели и задачи

Целью данной работы является получение с новыми карданолсодержащими адгезивами различного типа водостойких и экологически безопасных древесностружечных плит (ДСТП), водостойкой фанеры, бакелизированной фанеры, дре-

весных слоистых пластиков (ДСП), импрегнированной бумаги и фенопластов с высокими эксплуатационными свойствами.

В связи с этим были определены следующие задачи:

- исследование закономерностей влияния частичной и полной замены фенола на карданол в фенолкарданолформальдегидных резольных и новолачных смолах на их свойства;
- исследование закономерностей отверждения фенолкарданолформальдегидных резольных и новолачных смол без и в присутствии отвердителей различного типа;
- исследование влияния породного состава древесного наполнителя на кинетику отверждения карданолсодержащих адгезивов;
- разработка рецептуры, получение и изучение свойств ДКМ, полученных с использованием карданолсодержащих адгезивов различного типа (новолачных, водорастворимых и спирторастворимых резольных смол, карданолсодержащих полиуретановых адгезивов, бромированных карданолсодержащих адгезивов);
- изучения закономерностей влияния технологических факторов производства на свойства древесных композитов с карданолсодержащими адгезивами;
- опытно-промышленная проверка результатов лабораторных исследований при получении ДКМ на основе карданолсодержащих адгезивов различного типа;
- оценка экономической эффективности и расчет предотвращенного экологического ущерба при внедрении карданолсодержащих адгезивов.

Объект исследования

Объектом исследования являются древесностружечные плиты, фанера, древесные слоистые пластики, импрегнированная бумага и фенопласты на основе карданолсодержащих адгезивов.

Предмет исследования

Предметом исследования являются закономерности связи строения карданолсодержащих адгезивов и свойств древесных композитов на их основе.

Степень разработанности темы исследований

Степень разработанности вопросов, связанных с закономерностями получения и изучения физико-химических свойств карданолсодержащих адгезивов как резольного, так и новолачного типа для ДКМ является недостаточной. Отсутствуют данные о получении древесностружечных плит, фанеры, бакелизированной фанеры, древесных слоистых пластиков, импрегнированной бумаги и изделий из фенопластов с карданолсодержащими адгезивами. Полностью отсутствуют данные о получении и свойствах ДКМ на основе карданолсодержащих полиуретановых систем и бромированных карданолсодержащих адгезивов.

Научная новизна работы:

- изучены закономерности формирования свойств новых фенолкарданолформальдегидных новолачных и резольных смол при их синтезе в зависимости от частичной замены фенола на карданол;
- методами ИК и ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии, гельпроникающей хроматографии определен химический состав новых карданолсодержащих адгезивов, методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучена кинетика их отверждения;

- определены закономерности влияния частичной замены фенола на карданол в фенолформальдегидных смолах на свойства адгезивов, полученных на их основе, ДСтП, фанеры марки ФСФ, бакелизированной фанеры, ДСП, импрегнированной бумаги, фенопласта.
- изучены свойства ДКМ, полученных с использованием новых карданолсодержащих адгезивов различного типа (новолачных, водорастворимых и спирторастворимых резольных смол, карданолсодержащих полиуретановых адгезивов, бромированных карданолсодержащих адгезивов)
- определены закономерности влияния технологических факторов производства на свойства ДКМ с новыми карданолсодержащими адгезивами.

Теоретическая и практическая значимость работы:

- теоретически обоснована и показана практическая возможность получения ДСтП, фанеры марки ФСФ, бакелизированной фанеры, ДСП, импрегнированной бумаги, фенопласта с новыми карданолсодержащими адгезивами;
- установлены закономерности формирования структуры и свойств новых карданолсодержащих адгезивов при их синтезе;
- установлены закономерности для принятия научно обоснованных технологических решений при производстве ДКМ с новыми карданолсодержащими адгезивами;
- определены оптимальные технологические параметры для производства водостойких нетоксичных ДКМ с высокими эксплуатационными свойствами с новыми карданолсодержащими адгезивами;
- выпущены опытно-промышленные партии новых карданолсодержащих адгезивов и ДКМ на их основе (ДСтП, фанеры марки ФСФ, бакелизированной фанеры, ДСП, импрегнированной бумаги, фенопласта);
- получены ДСтП на основе нового карданолсодержащего полиуретанового адгезива, соответствующие классу эмиссии E0, и относящиеся к особо прочным плитам класса P6 по EN 312;
- получены ДСтП с повышенными огнезащитными свойствами на основе нового бромированного карданолсодержащего полиуретанового адгезива, соответствующие классу эмиссии Super E0, и относящиеся к особо прочным влагостойким плитам класса P7 по EN 312;
- разработана технология производства ДСП на основе нового карданолсодержащего полиуретанового адгезива, что позволяет полностью исключить из промышленного процесса выделение фенола и этилового спирта и исключить стадию сушки пропитанного шпона;
- установлено, что ламинирование фанеры и ДСтП образцами импрегнированной бумаги, полученной с использованием новых карданолсодержащих адгезивов, приводит к снижению эмиссии формальдегида в 9 раз и к снижению водопоглощения по Коббу фанеры (в 2,1- 5,7 раз) и ДСтП (в 1,3-3 раза), по сравнению с образцами, не содержащими карданол;
- прошел опытно-промышленные испытания и запущен в серийное производство новый фенопласт марки ФФ-201М с фенолкарданолформальдегидной новолачной смолой, что позволило существенно улучшить экологическую ситуацию у потребителя.

Методология и методы исследования

В работе использовались традиционная методология научных исследований и современные методы исследования, например, гельпроникающая хроматография (GPC), ИК Фурье и ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC).

Положения, выносимые на защиту:

- закономерности влияния условий синтеза и соотношения фенол: карданол в фенолкарданолформальдегидных резольных и новолачных смолах на их свойства;
- закономерности процессов отверждения фенолкарданолформальдегидных резольных и новолачных смол в присутствии отвердителей различного типа;
- закономерности влияния химического состава новых карданолсодержащих адгезивов различного типа (новолачных, водорастворимых и спирторастворимых резольных смол, карданолсодержащих полиуретановых адгезивов, бромированных карданолсодержащих адгезивов) на свойства полученных ДКМ;
- закономерности влияния технологических факторов производства на свойства древесных композитов (ДСтП, фанеры марки ФСФ, бакелизированной фанеры, ДСП, импрегнированной бумаги, фенопласта), полученных с новыми карданолсодержащими адгезивами;
- технология производства ДСП на основе нового карданолсодержащего полиуретанового адгезива;
- результаты опытно-промышленной проверки результатов исследований при получении ДКМ на основе новых карданолсодержащих адгезивов различного типа.

Степень достоверности и апробация результатов

Степень достоверности результатов исследований обеспечена многократным повторением экспериментов, получением их результатов с использованием в работе поверенных средств измерений, применением методов статистической обработки результатов измерений и их анализа.

Достоверность лабораторных исследований подтверждена в промышленных условиях:

- выпуском опытно-промышленной партии фенолкарданолформальдегидной смолы СФЖ-3014-К-П и водостойкой трехслойной ДСтП на ее основе (ООО «Первая лесопромышленная компания», г. Алапаевск);
- выпуском опытно-промышленной партии фенолкарданолформальдегидной смолы СФЖ-3014-К-Ф и водостойкой фанеры на ее основе (ЗАО «Фанком», п. Верхняя Синячиха);
- выпуском опытно-промышленной партии фенолкарданолформальдегидной смолы ЛБС-1(К) и бакелизированной фанеры на её основе (ООО «Тюменский фанерный завод», г. Тюмень);
- выпуском опытно-промышленной партии карданолсодержащего полиуретанового адгезива Резикард и ДСП на его основе (ОАО «Фанпласт», г. С-Петербург);
- выпуском опытно-промышленной партии фенопласта ФФ-201М и изделий на его основе (ООО «СТАНТ», г. Воронеж).

Апробация работы

Результаты работы доложены и обсуждены на: XII-й Международной научно-практической конференции «Древесные плиты: теория и практика» (Санкт-Петербург, 2009), VII-й Международной научно-практической конференции «Социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса в рамках концепции 2020» (Екатеринбург, 2009), XV-й Международной научно-практической конференции «Состояние и перспективы производства древесных плит» (Балабаново, 2010), VIII-й Международной научно-технической конференции «Формирование регионального лесного кластера: социально-экономические и экологические проблемы и перспективы лесного комплекса» (Екатеринбург, 2011), VII-й Всероссийской научно-технической конференции «Научное творчество молодежи – лесному комплексу России» (Екатеринбург, 2011), XIV-й Международной научно-практической конференции «Древесные плиты: теория и практика» (Санкт-Петербург, 2011), VIII-й Всероссийской научно-технической конференции «Научное творчество молодежи – лесному комплексу России» (Екатеринбург, 2012), Всероссийской конференции «Органический синтез: химия и технология» (Екатеринбург, 2012), XVI-й Международной научно-практической конференции «Древесные плиты: теория и практика» (Санкт-Петербург, 2013), X-й Всероссийской научно-технической конференции «Научное творчество молодежи – лесному комплексу России» (Екатеринбург, 2014), VI-й Всероссийской конференции с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (Барнаул, 2014).

Под руководством автора подготовлены и защищены две кандидатские диссертации (Трошин Д.П. - 2014г., Дожиков С.А. - 2014г.).

Личное участие автора заключается в разработке основных идей диссертации, а также в постановке и решении задач теоретического, экспериментального и прикладного характера, проведении ряда лабораторных экспериментов и опытно-промышленных работ, анализе результатов исследований. Автору принадлежат основные идеи опубликованных в соавторстве и использованных в диссертации работ.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 45 работ, в том числе 17 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, 27 статей в отечественных и зарубежных рецензируемых журналах, сборниках научных трудов, материалах и тезисах конференций, 1 патент.

Объём работы

Диссертация изложена на 385 страницах машинописного текста, содержит 111 таблиц и 155 рисунков. Работа состоит из введения, 8 глав, выводов, списка наименований библиографических источников, включающего 178 ссылок на отечественные и зарубежные работы, и 22 приложений на 35 страницах.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении изложено обоснование актуальности диссертационной работы, охарактеризована степень разработанности проблемы в научной литературе, методологическая основа. Сформулированы цели и задачи, новизна научных результа-

тов и практическая значимость исследования, изложены основные положения диссертации, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор информации по теме исследований. В обзоре приведены данные по получению, свойствам и применению резольных и новолачных смол на основе карданола – продукта переработки жидкости скорлупы орехов кешью, а также по химическому строению, свойствам и применению полиуретановых систем на основе карданола.

Карданол представляет собой смесь алкилфенолов, состоящую преимущественно из 3-пентадецилфенола, 3-(8(Z)-пентадецил)фенола, 3-(8(Z),11(Z)-пентадецил)фенола и 3-(8(Z),11(Z),14-пентадекатриенил)фенола.

На основании данных обзора изложено обоснование выбранного направления исследований.

Во второй главе приведены характеристики использованных в работе химических веществ и материалов, дано описание методик выполненных исследований и определения результатов измерений.

В третьей главе описываются результаты исследований по изучению закономерностей получения и оценке свойств древесных стружечных плит, полученных на основе карданолсодержащих адгезивов различного типа: водорастворимых резольных фенолкарданолформальдегидных смол, двухкомпонентных полиуретановых карданолсодержащих адгезивов с использованием в качестве полиола карданольных новолачных смол и бромированных карданольных новолачных смол.

Методами калориметрии и инфракрасной спектроскопии с Фурье преобразованием в режиме реального времени изучен процесс синтеза жидкой фенолкарданолформальдегидной смолы резольного типа (ФКФС). Получены и исследованы свойства ФКФС при замене в синтезе фенола на карданол до 20 % масс.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучена кинетика отверждения связующих на основе ФКФС в сравнении с фенолформальдегидными смолами (ФФС). Проведенные расчеты показали, что введение карданола в состав резольного фенолформальдегидного олигомера приводит к ускорению процессов его отверждения. На основании кинетических расчетов определено значительное различие в степенях отверждения ФКФС и ФФС в наружных и внутренних слоях древесностружечных плит.

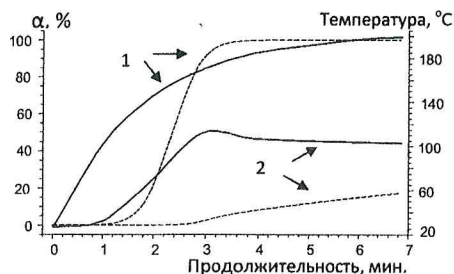


Рисунок 1 – Степень отверждения смолы ФКФС-10 (—) и изменения температуры в слоях ДСтБ (---) в зависимости от продолжительности горячего прессования:

1 – наружный слой; 2 – внутренний слой.

Для уточнения возможностей замены синтетического фенола на карданол при синтезе резольных фенольных смол (ФС) были получены лабораторные образцы смол с различной степенью замещения фенола на карданол (0; 5; 10; 15 и 20 % мас.) и исследованы их свойства. Результаты расчетов продолжительности достижения степени отверждения 50 % (τ_{50}) для ФС с различной степенью замещения фенола на карданол показали, что при температуре отверждения 100 °C смола с 10 % -ной степенью замещения фенола на карданол (ФКФС-

10) обладает наибольшей скоростью отверждения. На основании полученных данных отверждения смолы ФКФС-10 для кинетической модели одноступенчатой реакции n-ого порядка были выполнены расчеты степени превращения α (без учета влияния древесного наполнителя) при динамическом изменении температуры в реальных условиях горячего прессования древесностружечных брикетов (ДСтБ) в многостажных прессах на непроницаемых металлических поддонах. Результаты расчетов представлены на рисунке 1.

Фенолкарданолформальдегидная смола, содержащая в составе 10% карданола, по сравнению с фенолформальдегидной смолой СФЖ-3014, обладает стабильными показателями вязкости и начальной скорости отверждения при сроках хранения до двух месяцев при 20 °C. Установлено, что с увеличением степени замещения фенола на карданол возрастает срок хранения полученных смол. Срок хранения смол, содержащих 15 и 20 % карданола, увеличивается в 2 раза по сравнению с немодифицированной смолой СФФ. При хранении в течение трех лет при 10 °C смола СФЖ 3014К-П полностью сохраняет свои эксплуатационные характеристики.

Изучено влияние степени замещения фенола на карданол (до 20 % мас.) при синтезе ФКФС на свойства ДСтП. Показана возможность получения водостойких древесностружечных плит с использованием в качестве адгезива резольных фенолкарданолформальдегидных смол. Установлено, что замещение в ФС фенола на карданол в количестве 10 % масс. приводит к заметному улучшению показателей разбухания ДСтП в воде за 2 и 24 ч. Этот эффект сохраняется и при более длительных испытаниях (до 7 суток). По показателю атмосферостойкости ДСтП, полученные с ФКФС, по европейским нормам относятся к особо прочным влагостойким



Рисунок 2- Прочность ДСтП с ФС при разрыве перпендикулярно к пласти

расходом ФКФС 12 % для них были определены значения прочности при растяжении перпендикулярно к пласти после кипячения плит в воде в течение 2 ч (рис. 2). Данные рис. 2 показывают, что при использовании для получения ДСтП резольной фенолформальдегидной смолы без карданола (смола СФФ) плиты после кипячения почти в 2 раза теряют свою прочность при разрыве перпендикулярно к пласти. При использовании для ДСтП в качестве связующего ФКФС этот показатель плит после кипячения меняется незначительно.

На основании проведенных исследований испытана в опытно-промышленных условиях в производстве водостойких ДСтП в ООО «Первая лесопромышленная компания» (г. Алапаевск) резольная фенолкарданолформальдегид-

плитам марки Р7. В Европейском стандарте EN 312, в отличие от ГОСТ 10632-2007, предусматриваются ускоренные испытания ДСтП в условиях, имитирующих многолетние погодноклиматические воздействия на плиты, эксплуатируемые на открытом воздухе. С целью оценки по экспресс методике атмосферостойкости полученных однослойных ДСтП с

ная смола с 10 % -ным замещением фенола на карданол (СФЖ-3014К-П). В ходе проведения испытаний были изготовлены трехслойные и однослойные шлифованные древесностружечные плиты толщиной 16 мм. Использование данного типа адгезива для производства ДСтП позволяет получать продукцию с высокими прочностными характеристиками. Полученные однослойные плиты по требованиям ГОСТ 10632-2007 относятся к плитам повышенной водостойкости марки А класса эмиссии формальдегида Е1. Результаты физико-механических испытаний ДСтП с использованием различных типов адгезивов, полученных при промышленных испытаниях, представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Свойства ДСтП

Наименование показателя	Единица измерения	Марка смолы		
		КФМТ-10М	СФЖ-3014К-П	
Количество слоев		3	1	
Плотность	кг/м ³	750	793	731
Разбухание по толщине за 2 ч (образцы 25 x 25 мм)	%	-	15	10
Разбухание по толщине за 24 ч (образцы 50 x 50 мм)	%	35	18	15
Предел прочности при изгибе	МПа	18	32	33
Предел прочности при растяжении перпендикулярно к пласти плиты	МПа	0,40	0,63	0,58
Содержание формальдегида на 100 г абсолютно сухой плиты	мг	10,0	6,3	5,0

Для получения и исследования возможности применения для производства ДСтП карданолсодержащих полиуретановых адгезивов была разработана двухкомпонентная система Резикард, в которой в качестве компонента А использовали новолачную карданолформальдегидную смолу, а в качестве компонента В – дифенилметандиизоцианат (MDI).

С целью разработки технологии синтеза карданолсодержащих полиолов новолачного типа было проведено изучение реакции взаимодействия карданола с формальдегидом в присутствии щавелевой кислоты с использованием методов GPC и DSC. Показано, что среднemasовая молекулярная масса карданолформальдегидных олигомеров растет с увеличением мольного соотношения формальдегид/карданол, концентрации формалина и содержания в реакционной смеси щавелевой кислоты. Данная реакция наилучшим образом описывается при использовании кинетической модели для реакций n-го порядка с автокатализом.

Для изучения влияния технологических факторов на свойства однослойных древесностружечных плит (ДСтП) был проведен пятифакторный эксперимент по композиционному плану Бокса - Уилсона с двукратным повторением опытов. Области изменения входных факторов: количество компонента В на 100 м.ч компонента А – 100-200.м.ч., температура горячего прессования – 100-140°C, общая продолжительность прессования – 4-10 мин, расход связующего – 4-12 % от массы абсолютно сухой стружки, расход катализатора (ДАВССО) на 100 м.ч. компонента А – 0,0-0,1 м.ч. За выходные параметры были взяты следующие свойства ДСтП: y_1 – предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты (σ_p), МПа; y_2 – предел прочности при изгибе ($\sigma_{из}$), МПа; y_3 – разбухание по толщине за 24 ч; % отн.; y_4 – водопоглощение за 24 ч; % мас.

Регрессионным анализом полученных результатов эксперимента (для показателей водопоглощения и разбухания в воде для 21 опыта) были получены экспериментально-статистические модели свойств ДСтП в виде полиномов второй степени.

По результатам регрессионного анализа были выбраны из класса полиномов 1 и 2 степени следующие адекватные уравнения регрессии, имеющие значимые эффекты влияния входных факторов в исследованной области факторного пространства и описывающие экспериментальные данные с коэффициентом детерминации (R^2) не менее 0,5:

$$\hat{y}_1 = 18,03 - 0,263 Z_2 - 1,148 Z_3 + 0,0071 Z_2 Z_3 + 0,0003 Z_2 Z_4 + 0,0010 Z_2^2 + 0,0357 Z_3^2 \quad (R^2 = 0,90);$$

$$\hat{y}_2 = -9,34 + 0,0168 Z_2 Z_3 \quad (R^2 = 0,80);$$

$$\hat{y}_3 = 45,8 - 1,75 Z_4 - 0,129 Z_3^2 \quad (R^2 = 0,53);$$

$$\hat{y}_4 = 557,2 + 0,254 Z_1 - 3,11 Z_2 - 47,94 Z_3 - 0,0375 Z_1 Z_4 + 0,3124 Z_2 Z_3 \quad (R^2 = 0,85).$$

Для каждой зависимости были рассчитаны стандартизованные регрессионные коэффициенты (β), позволяющие оценить относительный вклад каждой независимой переменной в предсказание свойств ДСтП. Графически зависимости представлены на рисунке 2.

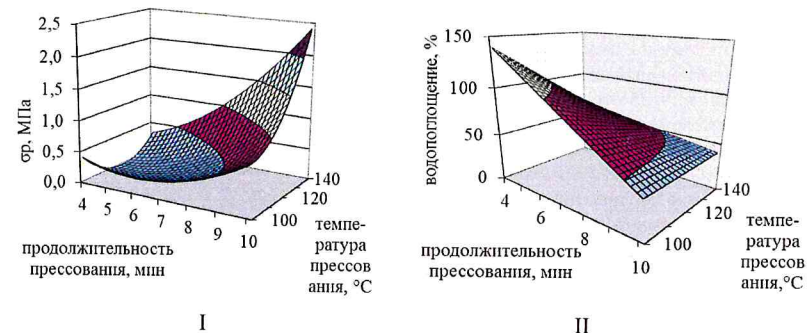


Рисунок 2 – Влияние технологических факторов на свойства ДСтП: предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты (I), водопоглощение за 24 ч (II)

Для поиска оптимальных значений технологических факторов, обеспечивающих получение водостойких однослойных ДСтП с показателями свойств, соответствующих современным российским и европейским требованиям, в качестве целевой функции было взято уравнение регрессии для y_3 (разбухание плит в воде за 24 ч), которое анализировалось симплексным методом для поиска минимума при следующих ограничениях других свойств ДСтП: прочность при разрыве перпендикулярно пласти не менее 2,0 МПа, прочность при изгибе не менее 14 МПа, водопоглощение за 24 часа не более 50%.

Результаты расчетов показали, что при условии выполнения ограничений минимальное значение разбухания ДСтП в воде за 24 ч достигается при следующих условиях: количество MDI на 100в.ч. карданольного новолача – 200,0 в.ч.; температура горячего прессования – 139,2 °C; общая продолжительность горячего

прессования – 10,0 минут; расход связующего, % от абсолютно сухой стружки – 12,0%; расход катализатора – 0 м.ч. (не оказывает существенного влияния).

При найденных оптимальных значениях технологических факторов были получены три лабораторных образца однослойных ДСтП, по результатам испытания которых было получено удовлетворительное соответствие между расчетными и фактическими значениями показателей свойств водостойкости ДСтП (до 11 %). Расхождение показателей механической прочности плит может достигать 21%, что, вероятно, обусловлено неоднородностью размеров стружки.

С целью сравнения влияния типа связующего на свойства ДСтП, были получены однослойные ДСтП с использованием в качестве связующих карбамидоформальдегидной смолы КФМТ-10, фенолкарданолформальдегидной резольной смолы СФЖ3014К-П и карданолсодержащей двухкомпонентной системы Резикард. Характеристики полученных ДСтП приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Характеристики лабораторных образцов ДСтП

Наименование показателя	Норма по ГОСТ 10632-2007 (плиты марки П-А)	КФМТ-10	СФЖ 3014К-П	Резикард
Предел прочности при изгибе, МПа	не менее 13,0	13,9	19,1	16,9
Предел прочности при растяжении перпендикулярно к пласти плиты, МПа	не менее 0,35	0,53	0,77	1,96
Водопоглощение за 2 ч., % мас. (размер образцов 25х25 мм)	-	74,5	56,1	21,5
Водопоглощение за 24 ч., % мас.	-	84,3	62,4	36,6
Разбухание по толщине за 2 ч., % отн. (размер образцов 25х25 мм)	не более 12	23,2	11,1	6,2
Разбухание по толщине за 24 ч., % отн.	не более 20	30,9	15,4	13,3
Класс эмиссии формальдегида Е1, мг/100 г*	не более 8 мг/100г	11,1	2,7	2,0

* - эмиссия формальдегида из исходной стружки составила 1,7 мг/100г

Данные табл. 2 показывают значительные преимущества новых адгезивов, по сравнению с применяемым связующим на основе малотоксичной карбамидоформальдегидной смолы КФМТ-10.

Для изучения процессов, протекающих в отвержденном карданолсодержащем полиуретановом связующем, методом ИК-спектроскопии было проведено исследование связующего через 3 суток и 7 месяцев после отверждения, которое свидетельствует о протекании в отвержденном связующем реакций полимеризации по двойным связям (рис.3), что в свою очередь приводит к увеличению прочностных характеристик ДСтП (таблица 3).

Таблица 3 – Физико-механические свойства образцов ДСтП с различными типами связующих через 7 месяцев после изготовления.

Наименование показателя	Связующее		
	Резикард	КФМТ-10	СФЖ-3014К-П
Предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты, МПа (через 3 суток)	1,96	0,53	0,77
Предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты, МПа (через 7 месяцев)	2,38	0,54	0,77
Изменение предела прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты через 7 месяцев, %	21	2	0

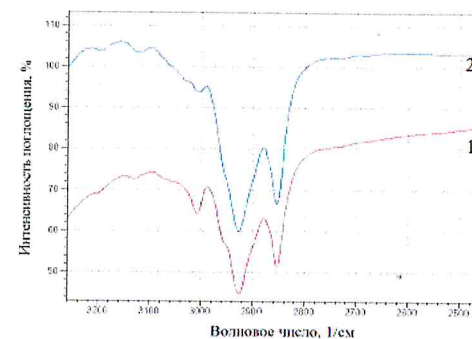


Рисунок 3 – Фрагмент ИК-спектра отвержденного карданолсодержащего полиуретанового связующего в области 3200-2500 см⁻¹ через 3 суток (1) и через 7 месяцев (2)

Как видно из рисунка 3, снижение интенсивности поглощения пика 3007 см⁻¹ характерного для валентных колебаний связи –CH=CH– свидетельствует о протекании в отвержденном связующем реакций полимеризации по двойным связям, увеличивающих плотность сшивки, что в свою очередь приводит к увеличению прочностных характеристик ДСтП (таблица 3).

ДСтП, изготовленные с использованием полиуретановой системы Резикард, по пределу прочности при изгибе соответствуют требованиям, предъявляемым к конструкционным влагостойким ДСтП класса Р5 по EN

312, а по пределу прочности при растяжении перпендикулярно к пласти плиты соответствуют требованиям, предъявляемым к особо прочным влагостойким ДСтП класса Р7 по EN 312. Повышенные значения прочности при растяжении перпендикулярно к пласти плиты можно объяснить взаимодействием MDI не только с карданолсодержащим новолачным полиольным компонентом, но и с гидроксильными группами лигнина и целлюлозы.

Полученные плиты по разбуханию по толщине за 24 ч относятся к особо прочным ДСтП класса Р6 по EN 312 и в несколько раз превосходят по водостойкости плиты на карбамидной и фенолкарданолформальдегидной смолах.

ДСтП, полученные с использованием Резикард, характеризуются низким уровнем эмиссии формальдегида, сравнимым с выделением формальдегида из древесины (естественный фон) и соответствуют требованиям класса эмиссии Е0. Повышенная экологичность плит связана с тем, что адгезив вообще не содержит фенола и формальдегида, а также растворителей.

С целью получения карданолсодержащих связующих, придающих огнезащитные свойства древесным композитам, изучен синтез антипирена на основе бромпроизводных карданола, исследованы его состав, строение и огнезащитная эффективность. Предложен механизм термической деструкции бромпроизводного карданола. Изучен синтез и состав бромированной карданолсодержащей новолачной смолы (БКНС). Исследованы процессы, протекающие при термическом воздействии на БКНС.

С целью изучения влияния бромсодержащей двухкомпонентной полиуретановой системы (Резикард-БР) на свойства ДСтП, в т.ч. и на огнезащитные свойства, были получены лабораторные образцы однослойных ДСтП, которые сравнивали по физико-механическим свойствам и огнестойкости с ДСтП, произведенными с использованием в качестве адгезивов СФЖ-3014К-П и применяемого в промышленности связующего на основе карбамидоформальдегидной смолы КФМТ-10, при предварительно обработанной стружке раствором антипирена амидофос-

фата в количестве 20% сухого вещества от абсолютно сухой стружки (КФМТ-10/АМФ).

Характеристики полученных ДСтП с использованием адгезивов Резикард-БР и КФМТ-10/АМФ приведены в таблице 4. В таблице 5 приведены результаты испытаний полученных ДСтП на огнезащитные свойства.

Таблица 4 – Характеристики полученных ДСтП

Наименование показателя	Резикард-БР	КФМТ-10/АМФ
Предел прочности при изгибе, МПа	21,0	5,0
Предел прочности при растяжении перпендикулярно к пласти плиты, МПа	1,57	0,08
Водопоглощение за 2 ч., % мас. (образцы 25x25 мм)	21,0	130,7
Водопоглощение за 24 ч., % мас.	38,9	163,6
Разбухание по толщине за 2 ч., % отн. (образцы 25x25 мм)	6,9	60,1
Разбухание по толщине за 24 ч., % отн.	12,5	125,7
Эмиссия формальдегида, мг/100 г	1,3	5,9
Предел прочности при растяжении перпендикулярно к пласти плиты после циклических испытаний, МПа	0,80	0
Удельное сопротивление выдергиванию шурупов из пласти, Н/мм	156,2	108,4

Таблица 5– Результаты испытаний образцов ДСтП на огнезащитную эффективность

Показатель	СФЖ-3014К	Резикард	КФМТ-10	КФМТ-10/АМФ	Резикард-БР
Потеря массы, %	81	71	89	3	4
Время самостоятельного горения, с	212	181	181	11	63
Длина поврежденной части, %	100	100	100	37	29

ДСтП, изготовленные с использованием в качестве адгезива бромированной карданолсодержащей полиуретановой системы Резикард-БР, представляют собой материал с огнезащитными свойствами, удовлетворяющий требованиям класса Р7 по EN 312 (особо прочные влагостойкие ДСтП) и требованиям класса эмиссии Super E0.

В четвертой главе описываются результаты исследований по изучению закономерностей получения и оценке свойств водостойкой фанеры, полученной на основе водорастворимых резольных фенолкарданолформальдегидных смол и бакелизированной фанеры, полученной на основе спирторастворимых резольных фенолкарданолформальдегидных смол.

Рассчитаны и подтверждены экспериментом оптимальные значения технологических факторов синтеза фенолкарданолформальдегидной смолы для получения трёхслойной фанеры с наилучшими физико-механическими свойствами. Показана возможность получения водостойкой фанеры марки ФСФ с использованием в качестве связующего фенолкарданолформальдегидных смол.

Получены новые спирторастворимые фенолкарданолформальдегидные смолы (СФКФС) с долей карданола в фенолах 10-50%. Установлено, что максимально возможная доля замещения фенола на карданол в спирторастворимых смолах составляет 50%, что значительно выше по сравнению с водорастворимыми фенол-

карданолформальдегидными смолами, доля замещения фенола на карданол в которых не превышает 20%. Полученные смолы содержат меньшее количество свободного фенола по сравнению со спирторастворимой фенолформальдегидной смолой.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучена кинетика отверждения связующих на основе спирторастворимых фенолкарданолформальдегидных смол в сравнении со спирторастворимыми фенолформальдегидными смолами. Проведенные расчеты показали, что введение 20 и 30% карданола в состав резольного фенолформальдегидного олигомера приводит к снижению эффективной энергии активации (E_a) реакции отверждения смол.

Исследованы свойства полученных спирторастворимых смол методами ИК спектроскопии и ЯМР спектроскопии. Установлено, что все полученные смолы являются орто-ориентированными, т.е. содержат исключительно орто/орто-метиленовые группы.

Установлено, что с увеличением степени замещения фенола на карданол возрастает срок хранения полученных смол. Срок хранения смол СФКФС-20 и СФКФС-30, содержащих 20 и 30 % карданола, увеличивается в 2 раза по сравнению с немодифицированной смолой.

Разработана технология и техническая документация для опытно-промышленного выпуска фенолкарданолформальдегидной смолы марки СФЖ-3014К-Ф, предназначенной для производства водостойкой фанеры марки ФСФ и спирторастворимой фенолкарданолформальдегидной смолы ЛБС-1(К), предназначенной для производства бакелизированной фанеры. Со смолой СФЖ-3014К-Ф изготовлены опытно-промышленные партии фанеры из шпона хвойных пород (15 мм, 9 слоев), березового шпона (18 мм, 13 слоев и 6 мм, 5 слоев) осинового шпона (8 мм, 7 слоев). Суммарно изготовлено 136,9 м³ фанеры марки ФСФ на технологической линии ЗАО «Фанком» п. Верхняя Синячиха. Фанера из опытно-промышленных партий по измеренным показателям свойств соответствует требованиям ГОСТ 3916.1-96 и европейского стандарта EN-13986:2004 для фанеры повышенной водостойкости для наружного и внутреннего использования. Высокие показатели качества склеивания по EN 314-2 (2,0 Н/мм² при норме не менее 1,0 Н/мм²) были достигнуты в производственных условиях при использовании шпона хвойных пород. Предварительно было изучено влияние породного состава растительного сырья на кинетику отверждения смол. В качестве сырья для получения наполнителей были выбраны традиционно используемые в отечественной деревоперерабатывающей промышленности лиственные (береза, осина) и хвойные (ель, сосна, лиственница), твердолиственные (клён, дуб, бук) породы древесины, а также тропические лиственные породы (черное дерево) и травянистые растения (бамбук, камыш).

Установлено, что смола СФЖ-3014К, содержащая в составе карданол, оказывает значительное влияние на снижение τ_{90} в случае использования древесного материала хвойных пород (сосна, ель, лиственница). Так, снижение τ_{90} при использовании СФЖ-3014К по сравнению с СФЖ-3014 происходит на 47,1% с наполнителем сосна, 39,5% с наполнителем ель (рис.4). Резольный фенолкарданолформальдегидный олигомер, содержащий в структуре гидрофобный заместитель $C_{15}H_{31-2n}$, лучше совмещается со смоляными кислотами, содержащимися в древесине хвойных пород и легче проникает в структуру древесины. Таким образом, смолы, содержащие в составе карданол, особенно предпочтительны для промышлен-

ленного применения при производстве ДКМ (ДСтП, фанера и т.д.) с использованием в качестве сырья древесины хвойных пород.

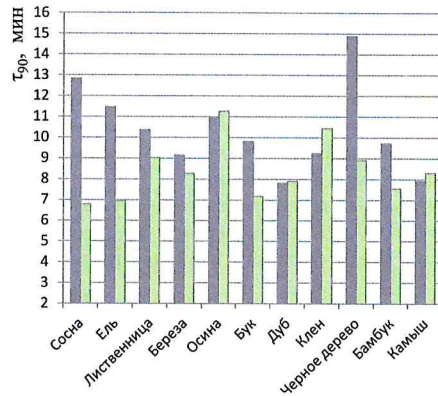


Рисунок 4 – Зависимость τ_{00} от породного состава растительного сырья при температуре 140 °C

■ СФЖ-3014 □ СФЖ-3014К

ем опытов. Лабораторные образцы пятислойной бакелизированной фанеры получали из березового шпона толщиной 1,5 мм путем нанесения связующего с расходом в соответствии с планом эксперимента, формированием пакета из 5 листов шпона с нанесённым связующим во взаимно перпендикулярном направлении с целью получения бакелизированной фанеры марки ФБС-А по ГОСТ 11539-83. Прессование пакета проводили в гидравлическом прессе при давлении 3,5 МПа, при температуре и времени в соответствии с планом эксперимента.

Области изменения входных факторов: расход связующего на одну сторону шпона 60-120 г/м², температура горячего прессования 130-160 °C, общая продолжительность прессования 8-16 мин.

За выходные параметры были взяты следующие свойства бакелизированной фанеры: y_1 – предел прочности при скалывании по клеевому слою после кипячения в воде в течение 1 ч ($\sigma_{ск}$), МПа; y_2 – предел прочности при изгибе ($\sigma_{из}$), МПа; y_3 – плотность, кг/м³; y_4 – водопоглощение за 24 ч, % масс.; y_5 – водопоглощение за 72 ч, % масс.; y_6 – разбухание в воде за 24 ч, % отн.; y_7 – разбухание в воде за 72 ч, % отн.

Для получения экспериментально-статистических моделей свойств фанеры был проведен регрессионный анализ полученных результатов эксперимента (для показателя предел прочности при скалывании по клеевому слою после кипячения в воде в течение 1 ч для 11 опытов). Экспериментально-статистические модели свойств фанеры представлялись в виде следующего полинома второй степени:

$$\hat{y} = b_0 + b_1 Z_1 + b_2 Z_2 + \dots + b_i Z_i + \dots + b_k Z_k + b_{12} Z_1 Z_2 + \dots + b_{i-1,i} Z_{i-1} Z_i + \dots + b_{k-1,k} Z_{k-1} Z_k + b_{11} Z_1^2 + \dots + b_{ii} Z_i^2 + \dots + b_{kk} Z_k^2,$$

Установлены в форме уравнений регрессии закономерности влияния на некоторые свойства пятислойной бакелизированной фанеры (со связующим СФЖС-40) трех технологических факторов: продолжительности и температуры горячего прессования, расхода связующего. Найденные закономерности с высокой достоверностью позволяют прогнозировать изменение свойств бакелизированной фанеры при изменении значений технологических факторов. Для изучения влияния технологических факторов на свойства пятислойной бакелизированной фанеры был проведен трехфакторный эксперимент по композиционному плану Бокса – Уилсона с двукратным повторением.

где b_0 – свободный член, $b_1, b_2, \dots, b_k$ – коэффициенты, оценивающие влияние входных факторов; $Z_1, Z_2, \dots, Z_k$ – натуральные значения входных факторов.

По результатам регрессионного анализа были выбраны из класса полиномов 1 и 2 степени следующие адекватные уравнения регрессии, имеющие значимые эффекты влияния входных факторов в исследованной области факторного пространства и описывающие экспериментальные данные с максимальным значением коэффициента детерминации (R^2) не менее 0,5:

$$\hat{y}_1 = -10,09 + 0,0257 Z_1 + 0,0951 Z_2 - 0,0051 Z_1 Z_2 + 0,0357 Z_3^2 \quad (R^2 = 0,95);$$

$$\hat{y}_2 = 0,8 Z_2 \quad (R^2 = 0,96);$$

$$\hat{y}_3 = 106,0 - 1,324 Z_1 - 0,0053 Z_2 Z_3 + 0,00638 Z_1^2 \quad (R^2 = 0,73);$$

$$\hat{y}_6 = 0,201 Z_2 \quad (R^2 = 0,95);$$

$$\hat{y}_7 = 0,216 Z_2 \quad (R^2 = 0,95);$$

Для каждой зависимости были рассчитаны стандартизованные регрессионные коэффициенты (β), позволяющие оценить относительный вклад каждой независимой переменной в предсказание свойств бакелизированной фанеры. Графические зависимости представлены на рисунке 5.

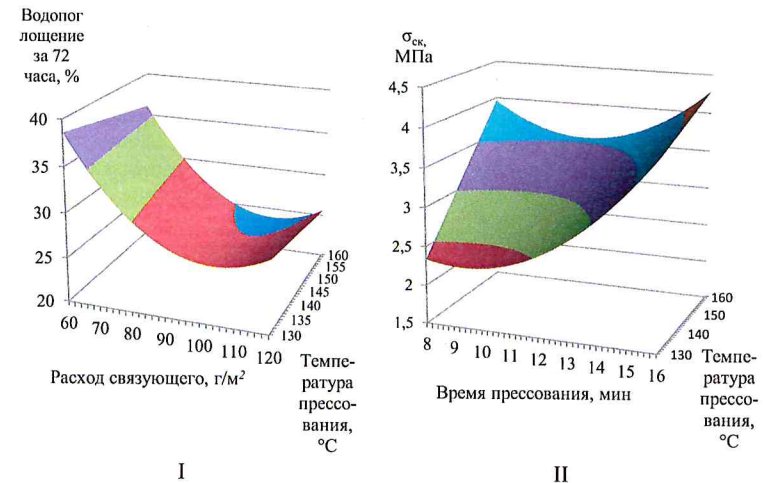


Рисунок 5 – Влияние технологических факторов на свойства бакелизированной фанеры: водопоглощение за 72 часа (I) и предел прочности при скалывании (II)

Для трехфакторной нелинейной зависимости для $\hat{y}_1$ следует, что на предел прочности при скалывании оказывают влияние расход связующего, время и температура горячего прессования, а также совместное действие данных факторов. Самое существенное влияние на это свойство бакелизированной фанеры оказывает время прессования (коэффициент $\beta_3 = 3,14$). Для трехфакторной нелинейной зависимости для $\hat{y}_5$ следует, что основной вклад в водопоглощение за 72 ч вносит расход связующего (коэффициент $\beta_1 = -4,98$ и $\beta_{11} = 4,34$) и в меньшей степени совместное влияние температуры и времени прессования (коэффициент $\beta_{23} = -0,40$).

Для поиска оптимальных значений технологических факторов, обеспечивающих получение водостойкой пятислойной бакелизированной фанеры с показателями свойств, соответствующих современным российским требованиям, в качестве целевой функции было взято уравнение регрессии для y_1 (предел прочности при скалывании по клеевому слою после кипячения в воде в течение 1 ч), которое анализировалось симплексным методом для поиска максимума при следующих ограничениях других свойств бакелизированной фанеры:

прочность при изгибе, не менее 118 МПа;

плотность не более 1200 кг/м³;

водопоглощение за 24 часа не более 23 %;

водопоглощение за 72 часа не более 27 %;

разбухание в воде за 24 часа не более 30%;

разбухание в воде за 72 часа не более 33%;

Результаты расчетов показали, что при условии выполнения ограничений максимальное значение прочности при скалывании по клеевому слою после кипячения в течение 1 часа достигается при следующих условиях:

расход связующего на одну сторону шпона 120 г/м²;

температура горячего прессования – 147,4 °С;

продолжительность горячего прессования – 15,9 минут;

При найденных оптимальных значениях технологических факторов были получены образцы пятислойной бакелизированной фанеры. Значения ожидаемых по уравнениям регрессии и средние арифметические значения полученных фактических результатов свойств пятислойной бакелизированной фанеры, полученной в типовых условиях с использованием промышленного образца смолы ЛБС-1, приведены в таблице 6.

Таблица 6 - Показатели свойств бакелизированной фанеры

№	Показатель свойств	ЛБС-1		СФКФС-40		
		Норма	Факт	Расчетное значение	Факт	Расхождение, %
1.	Предел прочности при скалывании по клеевому слою после кипячения в воде в течение 1 ч ($\sigma_{ск}$), МПа	$\geq 1,75$	3,03	4,10	4,37	7
2.	Предел прочности при изгибе ($\sigma_{из}$), МПа	$\geq 78,5$	107,0	118,0	133,5	13
3.	Плотность, кг/м ³	≤ 1200	1160	1190	1200	1
4.	Водопоглощение за 24 часа, %	-	27,7	22,4	20,5	- 8
5.	Водопоглощение за 72 часа, %	-	34,9	26,7	28,7	7
6.	Разбухание в воде по толщине за 24 часа, %	-	34,1	29,6	26,4	-11

Данные табл. 6 показывают удовлетворительное соответствие между расчетными и фактическими значениями показателей свойств бакелизированной фанеры (до 13 %).

Можно отметить, что при использовании связующего СФКФС-40 достигаются более высокие физико-механические свойства бакелизированной фанеры по сравнению с использованием традиционного связующего ЛБС-1. Более высокое значение предела прочности при скалывании, более низкое водопоглощение вероятно обусловлено гидрофобностью алкильного заместителя карданола. Более высокая прочность при изгибе может быть объяснена пластифицирующим эффектом карданола, уменьшением плотности поперечных связей фенольного полимера при отверждении в процессе прессования.

На основании полученных результатов можно считать, что связующее СФКФС-40 представляет интерес для производства бакелизированной фанеры. Подана заявка № 2013156935 на изобретение «Способ получения бакелитовых лаков».

Опытно-промышленные испытания полученной смолы были проведены в ООО «Тюменский фанерный завод» с выработкой бакелизированной 10 слойной фанеры толщиной 12 мм марки ФБС₁-А из лущеного березового шпона толщиной 1,5 мм по существующим на предприятии технологическим параметрам: расход смолы 90 г/м², температура греющих плит горячего пресса 145 °С, максимальное давление при горячем прессовании 2,9 МПа, общая продолжительность горячего прессования - 49 минут. Свойства бакелизированной фанеры опытно-промышленной партии представлены в табл. 7 и соответствуют ГОСТ 11539-83.

Таблица 7 - Свойства бакелизированной фанеры опытно-промышленной партии

№	Наименование показателя	Норма по ГОСТ 11539-83	Значение
1	Предел прочности при статическом изгибе вдоль волокон наружных слоев, МПа	не менее 88,0	101,3
2	Предел прочности при скалывании по клеевому слою после кипячения в воде в течение 1 ч, МПа	не менее 1,47	1,54
3	Плотность, кг/м ³	не более 1200	900

В пятой главе представлены результаты исследований по изучению закономерностей получения и оценке свойств древесного слоистого пластика (ДСП), полученного на основе спирторастворимых резольных фенолкарданолформальдегидных смол и двухкомпонентных полиуретановых карданолсодержащих адгезивов Резикард с использованием карданольной новолачной смолы в качестве компонента А и дифенилметандиизоцианата в качестве компонента В.

Со спирторастворимыми резольными фенолкарданолформальдегидными смолами были получены лабораторные образцы ДСП из 5 листов березового шпона толщиной 1,5 мм. Нанесение связующего на одну сторону шпона проводили из расчета 95 г/м². Шпон с нанесенным связующим подсушивали в сушильном шкафу в течение 15 минут при 75 °С. Формировали пакет из 5 просушенных листов шпона с их укладкой во взаимно перпендикулярном направлении волокон древесины с целью получения ДСП марки В по ГОСТ 13913-78. Прессование пакета проводили в гидравлическом прессе, снабженном системой обогрева и охлаждения плит, при удельном давлении 15 МПа и температуре 145 ± 5 °С в течение 16 минут.

Полученные образцы пластиков испытывали по следующим показателям: предел прочности при скалывании клевого слоя после кипячения по ГОСТ 9624-2009 на образцах 85х40 мм, водопоглощение по ГОСТ 9621-72, удельное объемное сопротивление по ГОСТ 6433.2-71, удельную электрическую прочность при пере-

менном напряжении по ГОСТ 6433.3-71. Установлено, что предел прочности при скалывании по клеевому слою и водопоглощение ДСП зависят не только от содержания карданола в СФКФС, но и от молекулярно-массового распределения полученных смол.

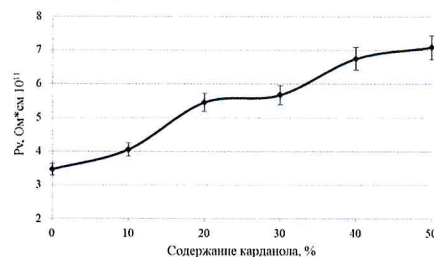


Рисунок 6 – Зависимость удельного объемного электрического сопротивления от содержания карданола, % масс.

С₁₅H_{31-2n}, обладающей диэлектрическими свойствами.

Для изучения влияния технологических факторов на свойства тринадцатислойного древесного слоистого пластика, изготовленного со связующим Резикард, был проведен трехфакторный эксперимент по композиционному плану Бокса – Уилсона с двукратным повторением опытов. Области изменения входных факторов: расход связующего – 20-100 г/м², температура прессования – 100-150 °С, количество компонента В на 100 м.ч. компонента А – 60-140 м.ч.

За выходные параметры были взяты следующие свойства ДСП: y_1 – водопоглощение за 24 ч, % масс.; y_2 – объемное разбухание 24 ч, %; y_3 – плотность, кг/м³; y_4 – предел прочности при скалывании по клеевому слою ($\sigma_{ск}$), МПа; y_5 – предел прочности при сжатии вдоль волокон наружного слоя ($\sigma_{ск} 0^\circ$), МПа; y_6 – предел прочности при сжатии поперек волокон наружного слоя ($\sigma_{ск} 90^\circ$), МПа; y_7 – предел прочности при сжатии под углом 45° к направлению волокон наружного слоя ($\sigma_{ск} 45^\circ$), МПа; y_8 – предельное объемное разбухание, %.

Для получения экспериментально-статистических моделей свойств ДСП был проведен регрессионный анализ полученных результатов эксперимента. Экспериментально-статистические модели свойств ДСП представлялись в виде полинома второй степени. По результатам регрессионного анализа были выбраны из класса полиномов 1 и 2 степени следующие адекватные уравнения регрессии, имеющие значимые эффекты влияния входных факторов в исследованной области факторного пространства и описывающие экспериментальные данные с коэффициентом детерминации (R^2) не менее 0,5:

$$\begin{aligned} \hat{y}_1 &= 210,0 - 1,867Z_1 - 1,374Z_2 + 0,01243Z_1Z_2 \quad (R^2 = 0,89); \\ \hat{y}_2 &= 140,9 - 1,237Z_1 + 0,00703Z_1Z_2 - 0,00509Z_2^2 \quad (R^2 = 0,95); \\ \hat{y}_3 &= 1147 + 4,12Z_2 - 6,08Z_3 - 0,0315Z_1Z_2 + 0,0322Z_1^2 + 0,02958Z_3^2 \quad (R^2 = 0,87); \\ \hat{y}_4 &= 3,8 - 0,082Z_3 + 0,00078Z_2Z_3 \quad (R^2 = 0,51); \\ \hat{y}_5 &= 87,1 + 0,00133Z_2^2 \quad (R^2 = 0,56); \\ \hat{y}_6 &= -0,9 + 0,808Z_2 + 0,658Z_3 + 0,00088Z_1Z_3 - 0,00533Z_2Z_3 \quad (R^2 = 0,83); \\ \hat{y}_7 &= 90,3 - 0,632Z_3 - 0,00411Z_1Z_2 + 0,00591Z_1Z_3 + 0,00371Z_2Z_3 \quad (R^2 = 0,70); \end{aligned}$$

Электрическая прочность полученных ДСП остается на одном уровне для всех синтезированных смол, за исключением смолы СФКФС-50 с содержанием карданола 50%, где данный показатель резко возрастает до 54 кВ, вероятно за счет влияния неполярного углеводородного заместителя С₁₅H_{31-2n}. Удельное объемное сопротивление (ρ_v) полученных ДСП (рис.6) равномерно возрастает с увеличением содержания карданола в смолах. Данный эффект можно объяснить усиливающимся влиянием неполярной груп-

$$\hat{y}_8 = 124,8 - 1,07Z_1 + 0,00595Z_1Z_2 - 0,00352Z_2^2 \quad (R^2 = 0,96)$$

Для каждой зависимости были рассчитаны стандартизованные регрессионные коэффициенты (β). На рисунке 7 приведены графические зависимости свойств ДСП от значений технологических факторов.

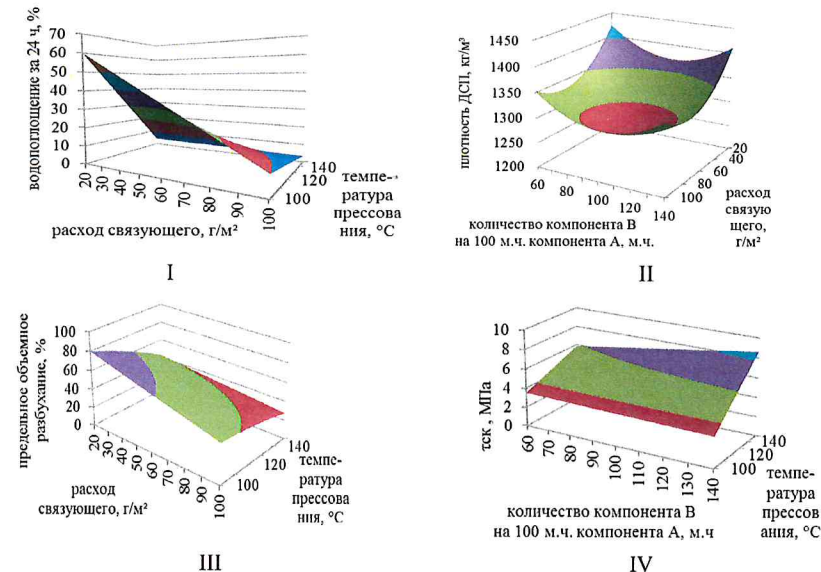


Рисунок 7 – Влияние технологических факторов на свойства ДСП: водопоглощение за 24 ч (I); плотность (II); предельное объемное разбухание (III); предел прочности при скалывании по клеевому слою (IV)

Для поиска оптимальных значений технологических факторов, обеспечивающих получение водостойких ДСП с показателями свойств, соответствующих современным требованиям, в качестве целевой функции было взято уравнение регрессии для y_1 (водопоглощение за 24 ч), которое анализировалось симплексным методом для поиска минимума при следующих ограничениях других свойств ДСП: объемное разбухание 24 ч не более 10 %; плотность не менее 1280 кг/м³; предел прочности при скалывании по клеевому слою не менее 7 МПа; предел прочности при сжатии вдоль волокон наружного слоя не менее 100 МПа; предел прочности при сжатии поперек волокон наружного слоя не менее 100 МПа; предел прочности при сжатии под углом 45° к направлению волокон наружного слоя не менее 80 МПа; предельное объемное разбухание не более 30 %. Результаты расчетов показали, что при условии выполнения ограничений минимальное значение водопоглощения ДСП в воде за 24 ч достигается при следующих условиях: расход связующего – 100 г/м²; температура прессования – 150 °С; количество компонента В на 100 м.ч. компонента А – 140 м.ч.

При найденных оптимальных значениях технологических факторов были получены три лабораторных образца тринадцатислойных листов ДСП, по результа-

там испытания которых было получено хорошее соответствие между расчетными и фактическими значениями показателей свойств водостойкости ДСП (до 6 %).

Для сравнения были изготовлены лабораторные образцы тринадцатислойных листов ДСП с используемым в промышленности связующим – лаком ЛБС-1. Результаты испытаний приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Физико-механические и диэлектрические свойства ДСП, полученного с использованием различных связующих.

Показатель	Норма по ГОСТ 13913-78	Связующее	
		Резикард	ЛБС-1
Водопоглощение за 24 ч, %	не более 5	3,6	7,8
Объемное разбухание за 24 ч, %	-	8,2	18,3
Плотность, кг/м ³	не менее 1280	1270	1283
Предел прочности при скалывании по клеевому слою после кипячения в воде в течение 1 ч., МПа	-	10,9	5,1
Предел прочности при сжатии вдоль волокон наружного слоя, МПа	122 (для плит ДСП-В)	122,9	116,0
Предел прочности при сжатии поперек волокон наружного слоя, МПа	-	116,6	128,3
Предел прочности при сжатии под углом 45° к направлению волокон наружного слоя, МПа	-	86,4	77,2
Предельное объемное разбухание, %	-	29,4	61,6
Удельное объемное сопротивление (4 ч при 60±2°C, 24 ч при 15 - 35°C и относительной влажности 45-75 %), Ом·см	не менее 1·10 ¹¹	4,5·10 ¹¹	4,4·10 ¹¹
Испытание напряжением в трансформаторном масле при частоте 50 Гц, перпендикулярно слоям при температуре 20±2°C и толщине 3 мм, кВ _{эфф}	не менее 25	52	52

На основании полученных результатов можно считать, что связующее Резикард представляет интерес для производства ДСП. Основными преимуществами Резикарда являются полное отсутствие фенола и спиртового растворителя в адгезиве и исключение стадии сушки пропитанного шпона.

Для подтверждения полученных экспериментальных данных были проведены опытно-промышленные испытания полученного связующего Резикард на ОАО «Фанпласт» (г. С-Петербург). Проведена опытно-промышленная выработка 20-слойного ДСП марки В толщиной 15 мм по существующим на предприятии технологическим параметрам. При выпуске опытно-промышленной партии ДСП никаких особенностей протекания технологических процессов не наблюдалось. По физико-механическим свойствам ДСП опытно-промышленной партии удовлетворяет требованиям ГОСТ 13913-78.

В шестой главе описываются результаты исследований по изучению закономерностей получения и оценке свойств карданолсодержащей импрегнированной бумаги и ламинированных полученной бумагой фанеры и ДСтП.

Было изучено влияние степени замещения фенола на карданол (до 30 % мас.) при синтезе фенолкарданолформальдегидных пропиточных смол (ПФКФС) на

свойства импрегнированной бумаги и ламинированных полученной бумагой фанеры и ДСтП. Содержание карданола в смолах было выбрано согласно двухфакторного эксперимента по плану Бокса-Хантера. Установлены в форме уравнений регрессии закономерности влияния на некоторые свойства импрегнированной бумаги двух технологических факторов: степени замещения фенола на карданол и времени пропитки бумаги. Найденные закономерности с высокой достоверностью позволяют прогнозировать изменения свойств импрегнированной бумаги при изменении значений технологических факторов. Установлено, что увеличение количества карданола в рецептуре синтеза пропиточных смол приводит к значительному уменьшению (в 1,5 – 4 раза) продолжительности реакции поликонденсации.

Исследовано влияние продолжительности хранения пропиточных резольных фенолкарданолформальдегидных адгезивов на их технологические свойства. Установлено, что смолы, содержащие до 15% карданола, не теряют эксплуатационных характеристик в течение двух месяцев хранения при температуре 8-10 °С.

Время пропитывания бумаги (время пенетрации) максимально для смолы с 4,4% карданола. Минимальное время пропитывания бумаги характерно для смол, содержащих 25 и 30% карданола (рис.8).

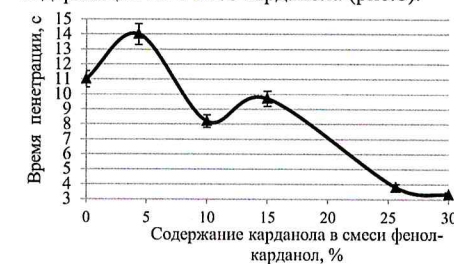


Рисунок 8 - Зависимость времени пенетрации ПФКФС от содержания карданола в исходной смеси фенол-карданол

Несмотря на предположительное увеличение молекулярной массы полимера, увеличение доли карданола в смоле приводит к снижению времени пропитывания бумаги. Возможно, это обусловлено большим количеством низкомолекулярных веществ в готовой смоле, вследствие чего уменьшается время пропитывания бумаги. Смола с 10 % карданола на момент изготовления характеризовалась минимальной вязкостью, что в свою очередь, возможно, повлияло на время пенетрации

в сравнении со смолой с 15% карданола. Снижение времени пропитывания бумаги с увеличением количества карданола может быть также связано с повышенной смачивающей способностью карданола, который в щелочной среде проявляет свойства ПАВ.

Для изготовления импрегнированной бумаги с полученными ПФКФС была использована бумага коричневого цвета плотностью 40 г/м², производства Hoffsummer Spezialpapier GmbH & Co.

Для изучения влияния степени замещения фенола на карданол на характеристики импрегнированной бумаги были изготовлены образцы импрегнированной бумаги в соответствии со следующей технологией: пропитка образцов бумаги в лабораторной ванне в течение 150 с при комнатной температуре с последующей сушкой образцов на воздухе в течение 30 минут и сушкой в сушильном шкафу при 135°C в течение 2,5 минут.

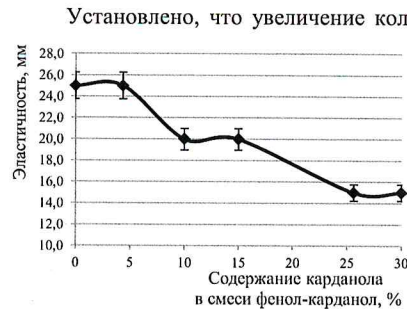


Рисунок 9- Зависимость эластичности импрегнированной бумаги от содержания карданола в исходной смеси фенол-карданол

37,7% в случае использования смолы с содержанием карданола 25,6% (рис. 9).

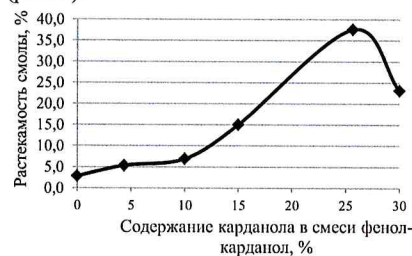


Рисунок 10- Зависимость растекаемости смолы в импрегнированной бумаге от содержания карданола в исходной смеси фенол-карданол

толщиной 8 мм. Образцы импрегнированной бумаги укладывали на обе лицевые поверхности древесного материала (двухстороннее облицовывание) и прессовали при температуре 135 °С и давлении 1,6 МПа в течение 7 минут. После кондиционирования в комнатных условиях не менее суток полученные ламинированные образцы испытывали по традиционным методикам.

Установлено, что водопоглощение по методу Кобба ламинированных ДСтП и фанеры существенно снижается при увеличении степени замещения фенола на карданол в ПФКФС (рис.11 и рис.12).

Установлено, что увеличение количества карданола в составе ПФКФС повышает эластичность импрегнированной бумаги (рис.9) и растекаемость смолы в импрегнированной бумаге (рис.10).

Улучшение растекаемости смолы и повышение эластичности импрегнированной бумаги с увеличением содержания карданола в рецептуре синтеза ПФКФС, вероятно связано с пластифицирующим действием алкильного заместителя $C_{15}H_{31-2n}$ в структуре карданола. Растекаемость смолы в импрегнированной бумаге растет с увеличением содержания карданола в ПФКФС, достигая максимального значения

В лабораторных условиях были изготовлены образцы фанеры и ДСтП, ламинированные импрегнированной бумагой, полученной со смолами ПФКФС. Для ламинирования использовали промышленные образцы трехслойных древесностружечных плит марки А первого сорта с мелкоструктурной поверхностью плотностью 750 кг/м³, толщиной 16 мм, полученных со связующим на основе карбамидоформальдегидной смолы КФМТ-10 в ООО «Первая лесопромышленная компания» и промышленные образцы шлифованной березовой девятислойной фанеры ФК (производство ЗАО «Фанком»)

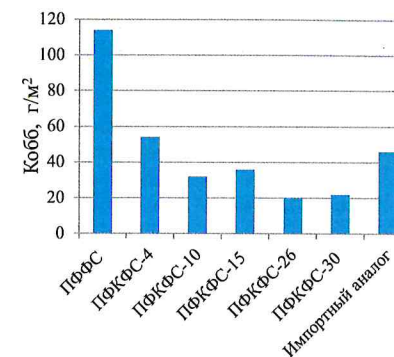


Рисунок 11 - Водопоглощение по методу Кобба образцов фанеры, ламинированной импрегнированной пленкой с различным содержанием карданола

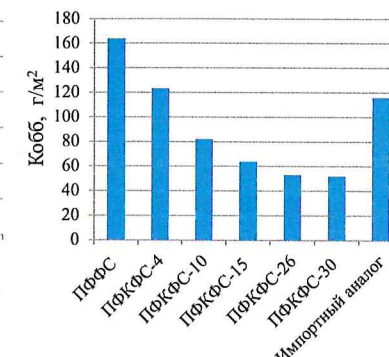


Рисунок 12 - Водопоглощение по методу Кобба образцов ДСтП, ламинированных импрегнированной пленкой с различным содержанием карданола

Для образцов ДСтП, ламинированных импрегнированной бумагой, полученной с использованием ПФКФС, содержащих более 15% карданола, водопоглощение по методу Кобба в два раза ниже по сравнению с образцом ДСтП, ламинированным импортным аналогом импрегнированной бумаги (рис.12). Использование бумаги, импрегнированной смолой с карданолом, позволило значительно снизить водопоглощение фанеры, при этом с увеличением доли карданола в смоле водопоглощение фанеры существенно снижается (в 4-5 раз относительно бумаги, пропитанной смолой без карданола). Необходимо учесть, что при изготовлении импортного аналога импрегнированной бумаги в пропиточный раствор добавляют компоненты, улучшающие эксплуатационные характеристики бумаги, в то время как при изготовлении образцов бумаги с использованием смолы ПФКФС никакие специальные добавки не вводили. Установлено, что ламинирование фанеры и ДСтП полученными образцами карданолсодержащей импрегнированной бумаги приводит к снижению водопоглощения по Коббу фанеры (в 2,1- 5,7 раз) и ДСтП (в 1,3-3 раза), по сравнению с образцами, не содержащими карданол.

Выделение формальдегида при испытаниях методом газового анализа из неламинированного образца ДСтП составило 3,55 мг/м²·ч, т.е. ламинирование ДСтП полученными образцами импрегнированной бумаги приводит к снижению эмиссии формальдегида почти в 9 раз. Пленки с ПФКФС обладают лучшим изолирующим действием по отношению к выделению формальдегида из ламинированных ДСтП по сравнению с импортным аналогом (рис.13). Выделение формальдегида из ламинированных ДСтП несколько снижается при использовании импрегнированной бумаги, пропитанной смолой с 15% карданола и увеличивается почти на 20% в случае использования смолы с 25,6% карданола.

По результатам анализа неламинированного образца фанеры выделение формальдегида при испытаниях методом газового анализа составило 2,74 мг/м²·ч,

т.е. ламинирование фанеры полученными образцами импрегнированной бумаги приводит к снижению эмиссии формальдегида почти в 9 раз.

Пленки с ПФКФС обладают лучшим изолирующим действием по выделению формальдегида из ламинированной фанеры по сравнению с импортным аналогом (рис. 13). Минимальное выделение формальдегида из ламинированной фанеры было определено в образцах, ламинированных плёнкой, изготовленной на основе смолы с 4,4 и 10% карданола. В остальных случаях выделение формальдегида из ламинированной плиты составляло не более 0,31 мг/м²·ч.

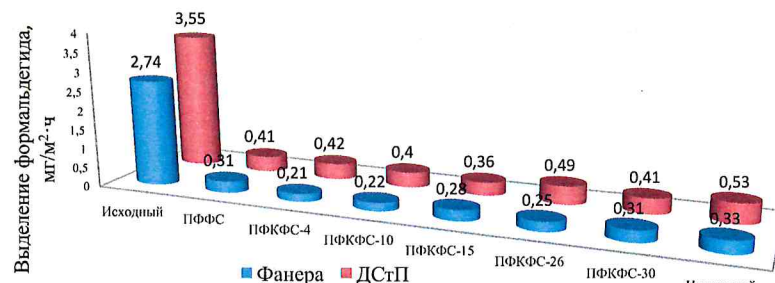


Рисунок 13 - Выделение формальдегида из образцов ДСтП и фанеры, ламинированных импрегнированной пленкой с различным содержанием карданола

Стойкость покрытия к истиранию несколько снижается при увеличении доли карданола в составе пропиточной смолы, что возможно связано с пластифицирующим действием карданола и соответственно, снижением твердости покрытия.

Выполненные исследования показали перспективность применения пропиточных фенолкарданолформальдегидных адгезивов, в рецептуре синтеза которых содержится 10 и 15 % карданола, для импрегнирования бумаги и ламинирования фанеры и ДСтП с целью получения малотоксичных древесных композиционных материалов с улучшенными изолирующими свойствами. ПФКФС-10 рекомендована для проведения опытно-промышленных испытаний в производстве импрегнированной бумаги в ООО «Мебельная компания «Тура» (г. Тюмень).

В седьмой главе описываются результаты исследований по изучению закономерностей получения и оценке свойств фенолкарданолформальдегидных новолачных смол и фенопластов на их основе.

Определена зависимость влияния содержания карданола на молекулярно-массовое распределение фенолкарданолформальдегидных новолачных смол. С увеличением содержания карданола среднечисловая молекулярная масса M_w образующегося олигомера возрастает от 1590 г/моль (содержание карданола 0%) до максимального значения 5120 г/моль (содержание карданола 35%). Далее наблюдается резкое снижение M_w до 3040 г/моль (содержание карданола 40%) и дальнейшее плавное уменьшение M_w до 2440 г/моль (содержание карданола 100%). Этот факт можно объяснить влиянием на молекулярную массу образующегося олигомера двух разнонаправленных факторов: положительный индуктивный эффект м-алкильного заместителя (+I эфф.), который увеличивает реакционную способ-

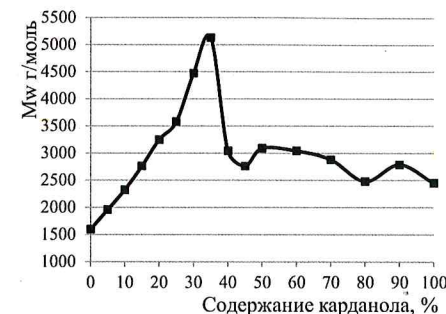


Рисунок 14 - Зависимость среднечисловой молекулярной массы M_w от содержания карданола в исходной смеси фенол-карданол

фенол имеет аналогичный характер.

Зависимость M_w/M_n от содержания карданола носит нелинейный характер с максимумом при содержании карданола 30% (рис. 15). Причем данная зависимость справедлива как для новолачных, так и для резольных смол, что можно объяснить влиянием на молекулярную массу образующегося олигомера двух разнонаправленных факторов: положительного индуктивного эффекта м-алкильного заместителя (+I эфф.) и стерического фактора объемного C_{15} углеводородного заместителя. Повышенные значения полидисперсности олигомеров могут влиять в большей степени на ухудшение физико-механические характеристик древесных композиционных материалов (так низкомолекулярные олигомеры слишком быстро проникают в древесный наполнитель, а высокомолекулярные – медленно, т.е. неравномерное проникновение связующего в древесный наполнитель).

Было проведено изучение влияния вида наполнителя растительного происхождения на кинетику отверждения смесей на основе наполнителей и фенолкарданолформальдегидных новолачных смол. Для изучения кинетики отверждения смесей в лабораторных условиях использовали фенолкарданолформальдегидную новолачную смолу ФКФС-20, гексаметиленetetрамин по ГОСТ 1381-73 и измельченные частицы различных видов растительного сырья. В качестве растительного сырья для получения наполнителей были выбраны традиционно используемые в отечественной деревоперерабатывающей промышленности лиственные (береза, осина) и хвойные (ель, сосна, лиственница) породы, твердолиственные породы (клен, дуб,

ность карданола по сравнению с фенолом в S_E2 реакциях и стерический фактор объемного C_{15} углеводородного заместителя, который, в свою очередь, замедляет протекание реакции поликонденсации, что приводит к уменьшению молекулярной массы образующегося олигомера. При этом значительное влияние стерический фактор оказывает при содержании карданола 40% и более (рис. 14).

Зависимость изменения полидисперсности образующегося олигомера (M_w/M_n) от содержания карданола в исходной смеси карданол-

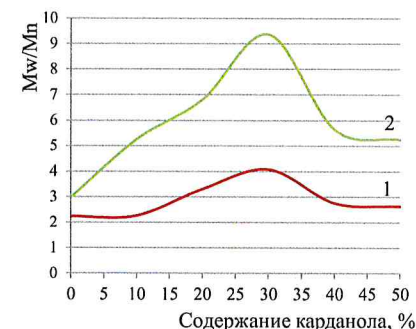


Рисунок 15 - Зависимость полидисперсности M_w/M_n от содержания карданола в исходной смеси фенол-карданол для новолачной (ФКФС) 1 и резольной (СФКФС) 2 смол

бук), а также тропические лиственные породы (квебрахо, черное дерево), и травянистые растения (бамбук, камыш).

Установлено, что наполнитель растительного происхождения оказывает влияние на кинетику отверждения смесей на основе фенолкарданолформальдегидных новолачных смол за счет взаимодействия реакционно способных соединений, содержащихся в природном материале с карданолсодержащими олигомерами в условиях образования полимера с ГМТА. Изменение значения порядка реакции предполагает изменение механизма реакции – в случае тропических пород за счет повышенного содержания в составе древесины танинов. Порядок реакции, рассчитанный по методу Фридмана, сопоставим для большинства изученных древесных пород ($n=1,18-1,43$) и отличается в случае использования тропических лиственных пород квебрахо и черное дерево ($n=1,62$) и отверждения материала без древесного наполнителя ($n=1,79$) (рис. 16).

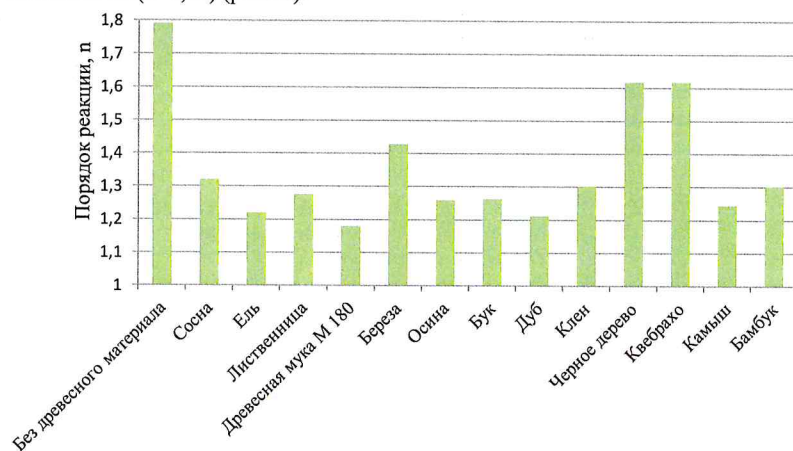


Рисунок 16 - Зависимость порядка реакции отверждения смеси от вида наполнителя

Зависимость эффективной энергии активации от степени отверждения (α) смеси от вида наполнителя (рис. 17) была изучена с помощью метода Вязовкина. В отличие от метода по стандарту ASTM E 698, который позволяет определить энергию активации только для максимальной скорости реакции, метод Вязовкина позволяет получить зависимость энергии активации от степени отверждения (α), и является удобным инструментом для обсуждения механизма реакции.

Энергия активации отверждения смесей зависит от химического состава, плотности и структуры древесного материала. Наличие в составе материала соединений, способных участвовать в реакции отверждения фенолкарданолформальдегидных олигомеров с ГМТА, позволяет получать более низкие значения энергии активации реакции отверждения смесей.

Также, использование древесных пород, характеризующихся высокой плотностью и низкой пористостью, замедляет диффузию расплава смолы в структуру древесного материала и характеризуется высокими значениями энергии активации

при низкой степени превращения материала и наоборот, низкими значениями энергии активации при высокой степени превращения материала.

Самую высокую реакционную способность, и соответственно, самые низкие значения энергии активации при различной степени превращения имеет древесина квебрахо, в составе которой присутствуют высокореакционноспособные соединения танины в количестве до 40%.

Древесина другой тропической породы – черного дерева, характеризуется наличием в составе кроме танинов, реакционноспособных соединений нафталинового ряда, содержащих гидроксильные, метоксильные и альдегидные группы (6-гидрокси-4,5-диметокси-2-нафталальдегид). Несмотря на высокую плотность древесины квебрахо и черного дерева, наличие высокореакционноспособных соединений приводит к протеканию реакции отверждения с низкими значениями энергии активации.

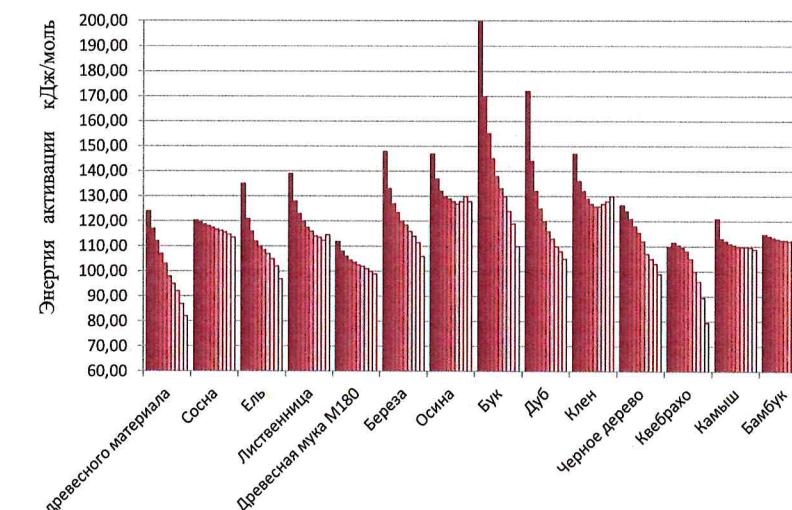


Рисунок 17 - Зависимость энергии активации отверждения смесей от вида наполнителя при различной степени отверждения материала (α)

■ $\alpha=5\%$ ■ $\alpha=15\%$ ■ $\alpha=25\%$ ■ $\alpha=35\%$ ■ $\alpha=45\%$
 ■ $\alpha=55\%$ ■ $\alpha=65\%$ ■ $\alpha=75\%$ ■ $\alpha=85\%$ ■ $\alpha=95\%$

Лигнин, в отличие от целлюлозы, является соединением, способным вступать в реакцию с фенолкарданолформальдегидными олигомерами в присутствии отвердителя ГМТА.

Таким образом, смеси, содержащие материалы с повышенным содержанием лигнина, будут иметь пониженное значение энергии активации при реакции отверждения. Содержание лигнина в древесине хвойных пород составляет 26-29% и превышает его содержание в древесине лиственных пород 19-26%. Энергия активации

реакции отверждения смесей, содержащего древесную породу - ель, при низких степенях превращения, ниже, чем в случае использования лиственных пород, но выше, чем в случае использования сосны.

Для древесины сосны характерно повышенное содержание экстрагируемых эфиром веществ (4,1-4,6%), которые на 30-40 % состоят из смоляных кислот (абие-тиновая, левопимаровая). Смоляные кислоты хорошо совмещаются с фенолформальдегидными смолами, ускоряют реакцию их отверждения с ГМТА, и сами вступают с ними в химическую реакцию. Смоляные кислоты могут ускорять диффузию расплава фенолкарданолформальдегидного олигомера в структуру древесного материала, поэтому энергия активации при использовании сосны более низкая при начальных степенях превращения ДКМ.

Древесина бука и дуба имеет высокую плотность, соответственно, для реакции отверждения смесей характерна высокая энергия активации при низкой степени превращения вследствие низкой диффузии расплава в древесный материал. При более высоких значениях степени превращения энергия активации резко снижается за счет взаимодействия фенолкарданолформальдегидного олигомера с реакционно-способными соединениями.

Травянистые растения бамбук и камыш имеют низкую плотность, что обуславливает пониженное значение энергии активации при низких значениях степени превращения смесей, за счет высокой диффузии расплава в пористую структуру материала.

Промышленно доступная марка древесной муки М180, с содержанием массовой доли лиственных пород не более 5% при изучении зависимости значения энергии активации от степени превращения ведет себя аналогично смеси древесных материалов ели и сосны, с преобладанием в составе последней.

Реакция отверждения фенолкарданолформальдегидного олигомера с ГМТА без древесного материала протекает с равномерным снижением значения энергии активации в зависимости от увеличения степени превращения.

Проведенные предварительные исследования показали, что значительное увеличение доли карданола приводит к увеличению пластичности ФКФНС, что негативно сказывается на технологическом процессе производства фенопласта ФФ-201 (особенно в теплое время года). Так при содержании карданола более 30% происходит забивание дробилок на стадии измельчения смолы. Кроме того, на стадии приготовления смеси для вальцевания происходит комкование смеси, в результате чего смесь получается неомогенной. В виду данных факторов для промышленного производства фенопласта ФФ-201М использовалась новолачная смола с массовым соотношением фенол: карданол равным 80:20.

Изготовление промышленного фенопласта ФФ-201 и нового ФФ-201М (с ФКФНС) как лабораторных образцов, так и промышленных партий осуществляли вальцевым способом со следующими технологическими стадиями: приготовление смеси для вальцевания, вальцевание, размол вальцеванной смеси.

Выпущенные фенопласты ФФ-201 и ФФ-201М были проанализированы на соответствие требованиям ТУ 2253-125-55778270-2002. Образцы для испытаний были изготовлены по ГОСТ 12015-66 методом компрессионного прессования. Показатели качества фенопластов приведены в таблице 9. Из данных таблицы 9 следует, что замена 20% фенола на карданол положительно сказывается на показателе «водопоглощение», что обусловлено большей гидрофобностью карданола за счет наличия алифатического заместителя C_{15} . Также наличие неполярного алкиль-

ного заместителя приводит к значительному увеличению диэлектрических свойств.

Таблица 9 – Показатели качества лабораторных образцов фенопласта

№	Наименование показателя	Норма по ТУ 2253-125-55778270-2002	Фенопласт	
			ФФ-201	ФФ-201М
1	Текущность по Рашигу, мм	не менее 110	195	199
2	Ударная вязкость по Шарпи на образцах без надреза, кДж/м ²	не менее 6,0	6,7	8,0
3	Изгибающее напряжение при разрушении, МПа	не менее 70,0	70,9	86,3
4	Теплостойкость по Мартенсу, °С	не менее 130	158	165
5	Водопоглощение, мг	не более 60	41	34
6	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	не менее $1 \cdot 10^{11}$	$8,9 \cdot 10^{12}$	$2,3 \cdot 10^{14}$
7	Плотность, г/см ³	не более 1,45	1,31	1,33
8	Усадка, %	0,4-0,8	0,61	0,55

Наличие в структуре фенопласта карданола, обладающего пластифицирующими свойствами, приводит к повышению ударной вязкости по Шарпи (на 19,4%) и изгибающего напряжения при разрушении (на 21,7 %).

Также у фенопласта ФФ-201М отмечено улучшение внешнего вида – поверхность более глянцевая, чем у фенопласта ФФ-201.

Методом газовой хроматографии было определено содержание свободного фенола в смолах, использованных для изготовления фенопластов ФФ-201 и ФФ-201М. На основании этих данных было получено содержание свободного фенола в фенопластах, которое составило 2,1 и 0,4 % соответственно. Показано, что содержание свободного фенола в неотвержденном карданолсодержащем фенопласте ФФ-201М в 5,3 раза ниже, чем в серийно используемом ФФ-201, что способствует снижению выделения свободного фенола при переработке материала в воздух рабочей зоны и в выбросы в атмосферу.

Опытно-промышленные испытания полученной партии фенопласта ФФ-201 (М) п. 139 в количестве 7 тн проведены на ООО «СТАНТ», г. Воронеж. Переработка материала осуществлялась методом прямого (компрессионного) горячего прессования на гидравлическом прессе ДЕ 2432-01 производства ОАО «Завод гидравлических прессов «Металлист» г. Оренбург. Было произведено 300000 изделий электротехнического назначения, таких как электрические патроны Е27, Е14, полностью соответствующих требованиям ГОСТ Р МЭК 60238-99.

В акте промышленного внедрения ООО «СТАНТ», г. Воронеж, отмечается, что в результате регулярных поставок фенопласта марки ФФ-201 (М) в течение двух лет, работа на новом материале позволила улучшить внешний вид изделий и существенно снизить уровень выделения фенола, что позволило решить проблему, связанную с выделением вредных факторов в воздухе рабочей зоны и улучшило экологическую обстановку на предприятии.

На настоящий момент данному потребителю поставлено 217 т малофенольного фенопласта ФФ-201(М), что соответствует выпуску более 9 млн. изделий электротехнического назначения.

В восьмой главе проведена оценка экономической эффективности и расчет предотвращенного экологического ущерба при внедрении карданолсодержащих

адгезивов. Из расчетов плановой себестоимости следует, что при внедрении карданолсодержащих продуктов СФЖ-3014К, ЛБС-1(К), ПФКФС-10, ФФ-201М достигается экономический эффект в размере 1,5 млн. руб./год по сравнению с традиционно выпускаемыми продуктами. При внедрении карданолсодержащих адгезивов в производстве ДСтП, бакелизированной фанеры, ДСП, изделий из фенопласта на ряде предприятий отрасли предотвращенный экологический ущерб от выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух может составить до 7,5 млн. руб./год.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые разработаны способы и технологии синтеза водорастворимых резольных карданолсодержащих смол для производства древесностружечных плит и фанеры, спирторастворимых резольных карданолсодержащих смол для бакелизированной фанеры и древеснослоистых пластиков, пропиточных водорастворимых резольных карданолсодержащих смол для импрегнирования бумаги, карданолсодержащих полиуретановых адгезивов для ДСтП и ДСП, бромированных карданолсодержащих полиуретановых адгезивов для огнезащитных ДСтП. Получены закономерности формирования структуры и свойств новых карданолсодержащих адгезивов при их синтезе в зависимости от замены фенола на карданол в соответствии с принципами «зеленой» химии.

2. Методами ИК и ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии, гельпроникающей хроматографии, дифференциальной сканирующей калориметрии определен химический состав новых карданолсодержащих адгезивов, получены закономерности влияния карданолола на молекулярно-массовое распределение смол, кинетику их отверждения. Впервые установлено, что введение карданолола ускоряет процессы отверждения и в 2 раза увеличивает срок хранения резольных смол.

3. Впервые определено влияние породного состава древесного наполнителя на кинетические параметры отверждения новолачных и резольных фенолкарданолформальдегидных смол. Установлено и подтверждено опытно-промышленными испытаниями, что введение карданолола увеличивает более, чем на 40% реакционную способность смол в случае использования древесного наполнителя хвойных пород (сосна, ель).

4. Получен широкий спектр древесных композиционных материалов с новыми карданолсодержащими адгезивами. Найдены закономерности влияния замены фенола на карданол в фенолформальдегидных смолах на свойства ДСтП, фанеры, бакелизированной фанеры, ДСП, импрегнированной бумаги, фенопласта. Полученные закономерности позволяют прогнозировать свойства ДКМ при изменении значений технологических факторов с высокой долей достоверности. Впервые получены адгезивы, обладающие всеми достоинствами фенолформальдегидных смол, но не содержащие фенола, формальдегида и растворителей.

5. Изучены свойства ДКМ, полученных с использованием карданолсодержащих адгезивов различного типа. Полученные ДСтП характеризуются повышенной водостойкостью (класс P7 по EN 312), экологичностью (класс эмиссии E0 и Super E0). Фанера из опытно-промышленных партий соответствует требованиям ГОСТ 3916.1-96 и европейского стандарта EN-13986:2004 для фанеры повышенной водостойкости для наружного и внутреннего использования.

6. Разработана технология производства ДСП на основе карданолсодержащего полиуретанового адгезива, что позволяет полностью исключить из промышленного

процесса выделения фенола и этилового спирта и исключить стадию сушки пропитанного шпона.

7. Установлено, что ламинирование фанеры и ДСтП полученными образцами импрегнированной бумаги, произведенной с использованием карданолсодержащих адгезивов, приводит к снижению эмиссии формальдегида почти в 9 раз и к снижению водопоглощения по Коббу ламинированных фанеры (до 6 раз) и ДСтП (до 3 раз), по сравнению с образцами, не содержащими карданол.

8. Подтверждено промышленными испытаниями, что карданолсодержащий фенопласт ФФ-201М превосходит серийно выпускаемый фенопласт ФФ-201 по физико-механическим и диэлектрическим показателям (ударная вязкость по Шарпи на образцах без надреза, изгибающее напряжение при разрушении, водопоглощение, удельное объемное электрическое сопротивление) и содержит в 5 раз меньше свободного фенола, что способствует значительному снижению выделения свободного фенола при переработке материала в воздух рабочей зоны и в выбросы в атмосферу. Материал внедрен в серийное производство, выпущено более 9 млн. изделий электротехнического назначения.

9. Определены оптимальные технологические параметры для производства водостойких нетоксичных ДКМ с карданолсодержащими адгезивами с высокими эксплуатационными свойствами.

10. Разработаны технологические инструкции, выпущены опытно-промышленные партии новых карданолсодержащих адгезивов и ДКМ на их основе (ДСтП, фанеры, бакелизированной фанеры, ДСП, импрегнированной бумаги, фенопласта) и получены положительные заключения о технологии их получения и свойствах на ООО «Первая лесопромышленная компания», г. Алапаевск; ЗАО «Фанком», п. Верхняя Синячиха; ООО «Тюменский фанерный завод», г. Тюмень; ОАО «Фанпласт», г. С-Петербург; ООО «СТАНТ», г. Воронеж.

11. Проведена оценка экономической эффективности и расчет предотвращенного экологического ущерба при внедрении карданолсодержащих адгезивов. Из расчетов плановой себестоимости следует, что при внедрении карданолсодержащих продуктов СФЖ-3014К, ЛБС-1(К), ПФКФС-10, ФФ-201М достигается экономический эффект в размере 1,5 млн. руб./год по сравнению с традиционно выпускаемыми продуктами. При внедрении карданолсодержащих адгезивов в производстве ДСтП, бакелизированной фанеры, ДСП, изделий из фенопласта на ряде предприятий отрасли предотвращенный экологический ущерб от выбросов загрязнения веществ в атмосферный воздух может составить до 7,5 млн. руб./год.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В РАБОТАХ:

В изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России:

1. Шишлов, О.Ф. Исследование возможности замены синтетического фенола на карданол при производстве смолы СФЖ-3014/ О.Ф. Шишлов, В.И. Мороченкова, А.А.Ковалев, Д.П.Трошин, В.В.Глухих // Деревообрабатывающая промышленность. - 2010. - № 3. - С. 20-22.
2. Шишлов, О.Ф. Изучение синтеза резольной фенолкарданолформальдегидной смолы in-situ / О.Ф. Шишлов, А.А. Ковалев, В.В. Глухих // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. - 2011.- Т. 54.- № 2.- С. 90-94.

3. Шишлов, О.Ф. Синтез, свойства и применение продуктов поликонденсации карданола с формальдегидом (обзор) / О.Ф. Шишлов, В.В. Глухих // Химия растительного сырья. - 2011. - № 1. - С. 5-16.
 4. Глухих, В.В. Модификация карбамидоформальдегидной смолы ПКП-52 / В.В. Глухих, О.Т. Высоцкая, Т.С. Выдрина, А.П. Быстрикова, О.Ф. Шишлов, В.Г. Бурындина // Пластические массы. - 2010. - № 4. - С. 27-30.
 5. Шишлов, О.Ф. Свойства древесностружечных плит с карданолсодержащими связующими / О.Ф. Шишлов, Н.С. Баулина, Д.П. Трошин, А.А. Ковалев, В.В. Глухих, О.В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. - 2012. - № 19. - С. 30-32.
 6. Шишлов, О.Ф. Влияние содержания карданола в фенолкарданолформальдегидных смолах на изменение их свойств при хранении / О.Ф. Шишлов, Н.С. Баулина, В.В. Глухих // Вестник Казанского технологического университета. - 2012. - № 3. - С. 91-93.
 7. Шишлов, О.Ф. Изучение синтеза карданолформальдегидных новолачных смол / О.Ф. Шишлов, С.В. Финкельберг, В.А. Буйнова, В.В. Малькова, И.Н. Калганова, В.В. Глухих // Пластические массы. - 2013. - № 4. - С. 21-25.
 8. Шишлов, О.Ф. Изучение состава карданола методом полной двумерной газовой хроматографии с времяпролетной масс-спектрометрией (GCxGC-TOF MS) / О.Ф. Шишлов, И. Зростликова, Д.Б. Чиркин // Химия растительного сырья. - 2013. - № 1. - С. 5-14.
 9. Балашкина, А.Ю. Влияние технологических факторов на свойства древесностружечных плит с фенолкарданолформальдегидными связующими / А.Ю. Балашкина, Н.С. Баулина, О.Ф. Шишлов, В.В. Глухих // Вестник Казанского технологического университета. - 2012. - № 3. - С. 76-78.
 10. Шишлов, О.Ф. Влияние отвердителей на кинетику отверждения резольных фенолкарданолформальдегидных смол / О.Ф. Шишлов, Н.С. Баулина, В.В. Глухих // Вестник Казанского технологического университета. - 2012. - № 6. - С. 38-41.
 11. Шишлов, О.Ф. Изучение влияния содержания карданола на свойства фенолкарданолформальдегидных новолачных смол / О.Ф. Шишлов, С.А. Дождиков, В.В. Глухих, О.В. Стоянов // Клеи. Герметики. Технологии. - 2013. - № 5. - С. 15-18. (Shishlov, O. F. Analysis of the influence of cardanol content on the properties of phenol-cardanol-formaldehyde novolac resins / O.F. Shishlov, S.A. Dozhnikov, V.V. Glukhikh, O.V. Stoyanov // Polymer Science, Series D. Glues and Sealing Materials. - 2014. - Vol. 7. - № 1. - P. 61-64.)
 12. Глухих, В.В. Синтез, свойства и применение продуктов полимеризации карданола (обзор) / В.В. Глухих, А.Е. Шкуро, О.Ф. Шишлов // Химия растительного сырья. - 2013. - № 1. - С. 5-14.
 13. Трошин, Д.П. Влияние содержания карданола в спирторастворимых фенолкарданолформальдегидных смолах на изменение их свойств при хранении / Д.П. Трошин, О.Ф. Шишлов, Н.С. Баулина, В.В. Глухих, О.В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. - 2013. - № 17. - С. 101-104.
 14. Шишлов, О.Ф. Влияние технологических факторов на свойства древесных слоистых пластиков с карданолсодержащим полиуретановым связующим / О.Ф. Шишлов, С.А. Дождиков, В.В. Глухих, О.В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. - 2014. - Т. 17. - № 6. - С. 179-183.
 15. Шишлов, О.Ф. Влияние технологических факторов на свойства бакелизированной фанеры с карданолсодержащим бакелитовым лаком / О.Ф. Шишлов, Д.П. Трошин, Н.С. Баулина, В.В. Глухих, О.В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. - 2014. - Т. 17. - № 4. - С. 44-47.
 16. Шишлов, О.Ф. Синтез и свойства клеев для древесных слоистых пластиков на основе спирторастворимых резольных фенолкарданолформальдегидных смол / О.Ф. Шишлов, Д.П. Трошин, Н.С. Баулина, В.В. Глухих, О.В. Стоянов // Клеи. Герметики. Технологии. - 2014. - № 7. - С. 9-14.
 17. Дождиков, С.А. Влияние технологических факторов на свойства древесностружечных плит с карданолсодержащим полиуретановым адгезивом / С.А. Дождиков, О.Ф. Шишлов, В.В. Глухих, О.В. Стоянов // Клеи. Герметики. Технологии. - 2014. - № 10. - С. 27-32.
- В статьях, материалах и тезисах конференций:**
18. Talbiersky, J. Phenols from Cashew Nut Shell Oil as a Feedstock for Making Resins and Chemicals / J. Talbiersky, J. Polaczek, R. Ramamoorthy, O. Shishlov // OIL GAS European Magazine. - 2009. - № 1. - P. 33-39.
 19. Glukhikh, V. Aushärtungsverhalten von Phenol-Cardanol-Formaldehyd-Harzen / V. Glukhikh, O. Shishlov, J. Talbiersky // Holztechnologie. - 2010. Bd. - 51. - № 1. - S. 22-26.
 20. Шишлов, О.Ф. Изучение синтеза бромпроизводных карданола и их эффективности в качестве антипирена для древесных материалов / О.Ф. Шишлов, С.А. Дождиков, О.С. Ельцов, Е.Н. Уломский, В.В. Глухих, О.В. Стоянов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2013. - № 10. - С. 47-55. (Shishlov, O. F. Synthesis of Brominated Cardanol Derivatives and Their Efficiency as Fire Retardants for Wood / O.F. Shishlov, S.A. Dozhnikov, O.S. El'tsov, E.N. Ulomski, V.V. Glukhikh, O.V. Stoyanov // Polymer Science, Series D. Glues and Sealing Materials. - 2014. - Vol. 7. - № 3. - P. 238-245.)
 21. Глухих, В.В. Применение дифференциальной сканирующей калориметрии для прогнозирования степени отверждения связующих при производстве древесных плит / В.В. Глухих, В.Г. Бурындина, О.Ф. Шишлов, Д.П. Трошин // Состояние и перспективы производства древесных плит. Тезисы докл. междунар. науч.-практ. конф. (Балабаново, 17-18 марта 2010 г.) - С. 128-135.
 22. Шишлов, О.Ф. Модификация смолы СФЖ-3014 карданолом / О.Ф. Шишлов, В.И. Мороченкова, А.А. Ковалев, Д.П. Трошин, В.В. Глухих // Древесные плиты: теория и практика. 12-я Междунар. науч.-практ. конф. (С-Петербург, 18-19 марта 2009 г.) под ред. А.А. Леоновича. СПб: Из-во Политехн. ун-та. - 2009. - С. 54-58.
 23. Глухих, В.В. Модификация карбамидоформальдегидной смолы метилольными производными карданола / В.В. Глухих, О.Т. Высоцкая, Т.С. Выдрина, А.П. Быстрикова, В.Г. Бурындина, О.Ф. Шишлов // Социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса в рамках концепции 2020. VII междунар. науч.-технич. конф. Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2009. - Ч. 1. - С. 84-86.
 24. Шишлов, О.Ф. Исследование влияния отвердителей фенолкарданолформальдегидных смол на свойства связующих и древесных композитов / О.Ф. Шишлов, Н.С. Баулина, А.А. Ковалев, В.В. Глухих // Формирование регионального лесного кластера: социально-экономические и экологические проблемы и пер-

- спективы лесного комплекса. VIII междунар. науч.-техн. конф. (Екатеринбург, 1-2 февраля 2011 г.). Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т. - 2011. - С. 182-185.
25. Баулина, Н.С. Новое связующее на основе фенолкарданолформальдегидных смол для производства клееного бруса LVL / Н.С. Баулина, О.Ф. Шишлов, Д.П. Трошин, В.В. Глухих // Формирование регионального лесного кластера: социально-экономические и экологические проблемы и перспективы лесного комплекса. VIII междунар. науч.-техн. конф. (Екатеринбург, 1-2 февраля 2011 г.). Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т. - 2011. - С. 110-113.
 26. Финкельберг, С.В. Получение и свойства фенопласта на основе фенолкарданолформальдегидной смолы новолачного типа / С.В. Финкельберг О.Ф. Шишлов, А.А. Ковалев, Н.М. Куликова, В.В. Глухих // Формирование регионального лесного кластера: социально-экономические и экологические проблемы и перспективы лесного комплекса. VIII междунар. науч.-техн. конференция (Екатеринбург, 1-2 февраля 2011 г.). Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т. - 2011. - С. 176-179.
 27. Дождиков, С.А. Изучение взаимодействия карданола с глиоксалем с целью разработки нового перспективного связующего для древесных композиционных материалов / С.А. Дождиков, О.Ф. Шишлов, В.В. Глухих // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России. VII всерос. науч.-техн. конференция (Екатеринбург, 25-27 апреля 2011 г.). Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т. - 2011. - Ч.1. - С. 208-210.
 28. Трошин, Д.П. Новая меламинокاربамидокарданолформальдегидная клеевая система для производства фанеры / Д.П. Трошин, В.Г. Буриндин, О.Ф. Шишлов // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России. VII всерос. науч.-техн. конференция (Екатеринбург, 25-27 апреля 2011 г.). Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т. - 2011. - Ч.1. - С. 248-250.
 29. Шишлов, О.Ф. Получение и свойства древесностружечных плит с карданолсодержащими связующими / О.Ф. Шишлов, А.Б. Устюгов, Н.С. Баулина, Д.П. Трошин, А.А. Ковалев, А.Ю. Балашкина, В.В. Глухих // Древесные плиты: теория и практика. 14-я Междунар. науч.-практ. конференция (С-Петербург, 16-17 марта 2011 г.) под ред. А.А. Леоновича. СПб: Из-во Политехн. ун-та. - 2011. - С. 31-34.
 30. Баулина, Н.С. Новое связующее для изготовления импрегнированной бумаги / Н.С. Баулина, О.Ф. Шишлов, В.В. Глухих // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России. VIII Всероссийская научно-техническая конференция студентов и аспирантов (Екатеринбург, 25-27 апреля 2012 г.). Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т. - 2011. - Ч.2. - С. 181-183.
 31. Финкельберг, С.В. Изучение синтеза карданолформальдегидных новолачных смол / С.В. Финкельберг, О.Ф. Шишлов, В.В. Глухих // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России. VIII Всероссийская научно-техническая конференция студентов и аспирантов (Екатеринбург, 25-27 апреля 2012 г.). Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т. - 2011. - Ч.2. - С. 227-229.
 32. Дождиков, С.А. Метод синтеза антипирена на основе возобновляемого непищевого источника сырья / С.А. Дождиков, О.Ф. Шишлов, В.В. Глухих // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России. VIII Всероссийская научно-техническая конференция студентов и аспирантов (Екатеринбург, 25-27

- апреля 2012 г.). Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т. - 2011. - Ч.2. - С. 192-195.
33. Шишлов, О.Ф. Влияние карданола на свойства фенолкарданолформальдегидных смол для производства ДСтП / О.Ф. Шишлов, Д.П. Трошин, Н.С. Баулина, В.В. Глухих // Состояние и перспективы производства древесных плит. 15-я Междунар. науч.-практ. конф. (Балабаново, 21-22 марта 2010 г.). - С. 165-171.
 34. Балашкина, А.Ю. Изучение влияния технологических факторов на свойства древесностружечных плит с фенолкарданолформальдегидными связующими / А.Ю. Балашкина, Н.С. Баулина, О.Ф. Шишлов, В.В. Глухих // Состояние и перспективы производства древесных плит. 15-я Междунар. науч.-практ. конф. (Балабаново, 21-22 марта 2010 г.). - С. 69-73.
 35. Дождиков, С.А. Синтез антипирена на основе карданола / А.С. Дождиков, О.Ф. Шишлов, О.С. Ельцов // Органический синтез: химия и технология. Всерос. конф. (Екатеринбург, 4-8 июня 2012 г.). - С. 24.
 36. Дождиков, С.А. Изучение взаимодействия карданолформальдегидной новолачной смолы с метилендифенилдиизоцианатом с целью разработки перспективного связующего для древесных материалов / А.С. Дождиков, О.Ф. Шишлов, И.Н. Калганова, В.В. Глухих // Леса России и хозяйство в них / Урал. гос. лесотехн. ун-т. - 2013. - Вып. 1 (44). - С. 131-133. – Вып. посвящ. IX междунар. науч.-техн. конф. «Лесные технопарки – дорожная карта инновационного лесного комплекса: соц.-экон. и эколог. проблемы лесного комплекса».
 37. Трошин, Д.П. Синтез фенолкарданолформальдегидных лаковых смол для производства древесных композиционных материалов / Д.П. Трошин, О.Ф. Шишлов, Н.С. Баулина, В.В. Глухих // Леса России и хозяйство в них / Урал. гос. лесотехн. ун-т. 2013. - Вып. 1 (44). - С. 145-147. – Вып. посвящ. IX междунар. науч.-техн. конф. «Лесные технопарки – дорожная карта инновационного лесного комплекса: соц.-экон. и эколог. проблемы лесного комплекса».
 38. Баулина, Н.С. Влияние содержания щелочи в фенолкарданолформальдегидных смолах на их свойства и характеристики ДСтП, произведенных на их основе / Н.С. Баулина, О.Ф. Шишлов, Д.П. Трошин, В.В. Глухих // Леса России и хозяйство в них / Урал. гос. лесотехн. ун-т. 2013. - Вып. 1 (44). - С. 120-123. – Вып. посвящ. IX междунар. науч.-техн. конф. «Лесные технопарки – дорожная карта инновационного лесного комплекса: соц.-экон. и эколог. проблемы лесного комплекса».
 39. Баулина, Н.С. Исследование свойств бакелитового лака, изготовленного с использованием карданола, для производства бакелизированной фанеры / Н.С. Баулина, Д.П. Трошин, О.Ф. Шишлов, В.В. Глухих // Древесные плиты: теория и практика. 16-я Междунар. науч.-практ. конф. (Санкт-Петербург 20 – 21 марта 2013 г.) Сборник докладов. – Санкт-Петербург, 2013. – С. 64-68.
 40. Баулина, Н.С. Исследование свойств фенолкарданолформальдегидных пропиточных смол для производства импрегнированной бумаги / Н.С. Баулина, О.Ф. Шишлов, В.В. Глухих // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России: матер. X Всероссийской научно-технической конференции - Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т. 2014. - Ч. 2. - С. 196-200.
 41. Трошин, Д.П. Влияние карданола на реакционную способность и срок хранения бакелитовых лаков / Д.П. Трошин, О.Ф. Шишлов, В.В. Глухих // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России: матер. X Всероссийской

научно-технической конференции - Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2014. - Ч. 2. - С. 234-236.

42. Дождиков, С.А. Изучение технологических параметров отверждения полиуретанового связующего для древесных композиционных материалов / С.А. Дождиков, О.Ф. Шишлов, В.В. Глухих // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России: матер. X Всероссийской научно-технической конференции - Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2014. - Ч. 2. - С. 201-203.
43. Дождиков, С.А. Изучение влияния полиуретановой системы «Резикард» на водостойкость и токсичность древесностружечных плит / С.А. Дождиков, О.Ф. Шишлов, В.В. Глухих // Вестник ВНИИДРЕВ, 2014. - № 3. - С. 16-18.
44. Трошин, Д.П. Влияние карданолсодержащих связующих на свойства древесного слоистого пластика и бакелизированной фанеры / Д.П. Трошин, О.Ф. Шишлов, В.В. Глухих // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы VI Всероссийской конференции. 22-24 апреля 2014 г. / под ред. Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. - Барнаул: издательство Алтайского университета, 2014. - С. 347-348.

В патенте:

45. Пат. 2448123 Российская Федерация, МПК C08G8/00. Способ получения жидких резольных фенолформальдегидных смол / Шишлов О.Ф., Талбирски Й., Трошин Д.П., Ковалёв А.А., Баулина Н.С., Глухих В.В.; заявитель и патентообладатель ОАО «Уралхимпласт». - № 2011101061/04; заявл. 12.01.11; опубл. 20.04.12, Бюл. № 11. - 10 с.

Отзыв на автореферат в двух экземплярах с подписью, заверенной гербовой печатью, просим направлять по адресу: 620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, Ученому секретарю диссертационного совета Куцубиной Н.В. Факс: (343) 254-62-25. E-mail: bsovet@usfeu.ru

Подписано в печати 22.12.2014 г. Объем 1,0 п.л. Тираж 100. Заказ № 324.

620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37.

Уральский государственный лесотехнический университет.

Отдел оперативной полиграфии.