

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Уральский государственный лесотехнический университет»

На правах рукописи

ТЕСЛЕНКО
Антон Юрьевич



**ПОЛУЧЕНИЕ ДРЕВЕСНО-КОМПОЗИЦИОННОГО
МАТЕРИАЛА С КАРДАНОЛСОДЕРЖАЩЕЙ ЭПОКСИДНОЙ
МАТРИЦЕЙ И ГИБРИДЫ НА ЕГО ОСНОВЕ**

4.3.4. – Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства
и переработки древесины

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель –
доктор технических наук, профессор
Шишлов Олег Федорович

Екатеринбург – 2025

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
Глава 1. ПОЛУЧЕНИЕ ДРЕВЕСНО-КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ С КАРДАНОЛ- СОДЕРЖАЩИМИ ОСНОВАНИЯМИ МАННИХА. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	16
1.1. Композиционные материалы.....	16
1.1.1. Древесно-композиционные материалы.....	16
1.1.2. Карданолсодержащие древесно-композиционные материалы.....	22
1.2. Химия карданола, карданолсодержащие основания Манниха	25
1.2.1. Получение карданола и его применение в органическом синтезе.....	25
1.2.2. Карданолсодержащие основания Манниха.....	31
1.3. Выбор и обоснование направления исследований	40
Глава 2. МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	41
Глава 3. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ С КАРДАНОЛСОДЕРЖАЩИМ ОСНОВАНИЕМ МАННИХА.....	50
3.1. Получение и свойства эпоксидных связующих для древесно- композиционных материалов на основе карданолсодержащих оснований Манниха.....	50
3.1.1. Синтез и свойства карданолсодержащих оснований Манниха.....	50
3.1.2. Исследование свойств эпоксидно-диановых связующих с карданолсодержащими основаниями Манниха.....	59

3.1.3. Изготовление и свойства образцов трехслойной березовой фанеры с эпоксидно-диановыми карданолсодержащими связующими.....	61
3.1.4. Определение амин-протон эквивалентного веса ЭДА-карданолсодержащего основания Манниха.....	63
3.2. Получение и свойства ЭДА-карданолсодержащей эпоксидной матрицы.....	66
Выводы.....	69
Глава 4. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СТРУКТУРНО-ОРИЕНТИРОВАННОГО ДРЕВЕСНО-КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО С КАРДАНОЛСОДЕРЖАЩИМ ОСНОВАНИЕМ МАННИХА...	70
4.1. Исследование влияния технологических факторов на свойства структурно-ориентированного древесно-композиционного материала на основе эпоксидного связующего с карданолсодержащим основанием Манниха.....	70
4.1.1. Получение структурно-ориентированного древесно-композиционного материала на основе эпоксидного связующего с карданолсодержащим основанием Манниха.....	70
4.1.2. Изучение влияния факторов производственного процесса на свойства структурно-ориентированного древесно-композиционного материала на основе эпоксидной матрицы с карданолсодержащим основанием Манниха.....	75
4.2. Оптимизация технологических факторов процесса получения структурно-ориентированного древесно-композиционного материала на основе эпоксидного связующего с карданолсодержащим основанием Манниха с целью получения материала заданными характеристиками.....	85
4.3. Исследование влияния ширины армирующего элемента на свойства структурно-ориентированного древесно-	

композиционного материала на основе эпоксидного связующего с карданолсодержащим основанием Манниха.....	89
Выводы.....	91
Глава 5. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ, ГИБРИДНЫХ СТРУКТУРНО-ОРИЕНТИРОВАННЫХ ДРЕВЕСНО-КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО С КАРДАНОЛСОДЕРЖАЩИМ ОСНОВАНИЕМ МАННИХА.....	92
5.1. Исследование влияния компонентного состава на свойства слоистых, гибридных структурно-ориентированных древесно-композиционных материалов на основе эпоксидного связующего с карданолсодержащим основанием Манниха.....	92
5.1.1. Получение слоистых, гибридных структурно-ориентированных древесно-композиционных материалов на основе эпоксидного связующего с карданолсодержащим основанием Манниха.....	92
5.1.2. Изучение влияния компонентного состава на свойства слоистых, гибридных структурно-ориентированных древесно-композиционных материалов на основе эпоксидного связующего с карданолсодержащим основанием Манниха.....	98
5.2. Альтернативные методы обработки данных.....	101
5.2.1. Машинное обучение, дерево решений и случайный лес....	101
5.2.2. Результаты вычислительного эксперимента.....	102
Выводы.....	104

Глава 6. АПРОБАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ, ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИНВЕСТИ- ЦИОННОГО ПРОЕКТА И ПРЕДОТВРАЩЕННЫЙ ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ УЩЕРБ.....	105
6.1. Промышленная апробация результатов исследования.....	105
6.2. Оценка эффективности инвестиционного проекта.....	110
6.3. Предотвращенный экологический ущерб.....	114
Выводы.....	116
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	117
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	119
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	120
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	138

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Благодаря своим уникальным свойствам композиционные материалы занимали [7, 74] и продолжают занимать важное место во многих сферах человеческой жизни, промышленности, экономике [20, 38].

Одной из сфер, в которой композиционные материалы используются повсеместно, является строительная отрасль. Среди композиционных материалов, производимых обрабатывающей промышленностью России для строительной отрасли, особое место занимают древесно-композиционные материалы общеконструкционного назначения (фанера, древесно-стружечные плиты, OSB, LVL-брус, арболит и др.) которые нашли самое широкое применение при строительстве зданий, сооружений, элементов конструкций, внешней и внутренней отделке.

Стоит отметить, что благодаря тесной связи строительной отрасли с другими отраслями экономики, она обладает значительным мультипликативным экономическим эффектом [16, 27], поэтому поиск и разработка новых композиционных материалов и способов их изготовления будут оказывать наибольший положительный вклад на развитие экономики России. Это подтверждается рядом документов Российской Федерации [13, 14, 20, 24, 36, 38, 54, 58] направленных на укрепление и расширение строительной отрасли, а также в данных документах сформулированы направления, формирующие необходимость поиска и разработки новых композиционных материалов и способов их изготовления, способных заменить традиционно используемые материалы и обеспечить устойчивое развитие обрабатывающей промышленности и строительной отрасли на многие годы вперед.

Российская Федерация обладает крупнейшими в мире запасами лесных ресурсов, которые, однако не безграничны, а тем более не избыточны [16], поэтому вопросы рационального использования природных ресурсов и сбережения

окружающей среды имеют первоочередное значение, что также находит подтверждение в ряде государственных документов [24, 43, 62].

Решением обозначенных задач и проблем является поиск и разработка новых экологически чистых связующих и композиционных материалов общеконструкционного назначения на их основе, не выделяющих вредных веществ в процессе синтеза связующего, изготовления композита и его дальнейшей эксплуатации.

Связующие и композиционные материалы, удовлетворяющие предложенному решению, могут быть частично или полностью получены из сырья растительного происхождения.

В данной работе показана возможность создания композиционных материалов, с использованием карданола (алкилфенол растительного происхождения), как компонента связующего, и древесного материала (лущеного березового шпона), которые в процессе совместной переработки консолидируются в общеконструкционный, экологически чистый структурно-ориентированный древесно-композиционный материал с карданолсодержащей эпоксидной матрицей.

Знание и понимание о способах трансформации растительного сырья в композиционные материалы, а также расширение ассортимента и номенклатуры существующих композитов за счет применения новых подходов к их изготовлению – являются интересными и актуальными задачами, имеющими большое научное и практическое значение.

Степень разработанности темы исследования

Исследованиями в области карданолсодержащих древесно-композиционных материалов в Российской Федерации занимались такие ученые как д.т.н. Шишлов О.Ф., д.т.н. Глухих В.В., д.т.н. Шкуро А.Е, к.т.н. Трошин Д.П., к.т.н. Дождиков С.А., к.т.н. Баулина Н.С. и другие.

Цель исследования

Получить и исследовать свойства экологически чистого, структурно-ориентированного древесно-композиционного материала, общеконструкционного назначения на основе эпоксидного связующего с карданолсодержащим основанием Манниха.

Задачи исследования

1. Провести синтез оснований Манниха, удовлетворяющих проектным нормам (заданным характеристикам).
2. Подтвердить протекание реакции Манниха, определить структуры полученных продуктов синтеза, определить амин-протон эквивалентный вес синтезированных оснований Манниха.
3. Получить и изучить свойства эпоксидных связующих с карданолсодержащими основаниями Манниха; трехслойной березовой фанеры на основе полученных связующих, выбрать связующее для дальнейшего исследования.
4. Получить структурно-ориентированный древесно-композиционный материалы с выбранным связующим, изучить влияние технологических параметров на его свойства, оптимизировать технологические параметры с целью получения древесного композита с улучшенными свойствами.
5. Получить гибридные композиционные материалы на основе структурно-ориентированного древесно-композиционного материала с карданолсодержащей эпоксидной матрицей, изучить влияние состава гибридных древесных композитов на их свойства.
6. Провести промышленную апробацию результатов исследования и дать экономико-экологическую оценку полученного композита и связующего.

Объект исследования

Карданолсодержащее основание Манниха и структурно-ориентированный древесно-композиционный материала с эпоксидной матрицей на его основе.

Предмет исследования

Разработка способа синтеза карданолсодержащего основания Манниха с заданными проектными нормами и технологии изготовления структурно-ориентированного древесно-композиционного материала с карданолсодержащей эпоксидной матрицей; изучение свойств полученных древесных композитов и оптимизация технологических параметров с целью получения древесного композита с улучшенными характеристиками; экономико-экологическая оценка полученного древесного композита.

Научная новизна исследования

1. Впервые получен и исследован новый экологически чистый древесный композит общеконструкционного назначения – структурно-ориентированный древесно-композиционный материал на эпоксидном связующем с карданолсодержащим основанием Манниха.

2. Разработана технология изготовления экологически чистого структурно-ориентированного древесного композита общеконструкционного назначения с карданолсодержащим эпоксидным связующим.

3. Получены регрессионные модели зависимостей свойств нового древесного композита от технологических факторов.

4. Получены рациональные значения технологических факторов при производстве нового древесного композита.

5. Впервые получены и исследованы новые слоистые, гибридные древесные композиты на основе экологически чистого структурно-ориентированного

древесно-композиционного материала на эпоксидном связующем с карданолсодержащим основанием Манниха.

Теоретическая значимость исследования

- выявлено влияние мольного соотношения и типа амина на показатели синтезированных оснований Манниха;
- определены структуры, полученных оснований Манниха спектральными методами анализа – ЯМР, ИК.
- апробирован метод определения амин-протон эквивалентного веса методом дифференциально-сканирующей калориметрии для карданолсодержащего основания Манниха и полученные результаты верифицированы с результатами спектральных методов анализа;
- выявлено влияние типа амина на свойства полученной трехслойной березовой фанеры;
- построены регрессионные модели свойств нового древесного композита от технологических факторов;
- построены регрессионные модели свойств гибридов нового древесного композита от его состава;
- использованы непараметрические методы машинного обучения для выявления зависимости состав-свойство гибридов нового древесного композита;
- вычислен теоретически предотвращенный экологический ущерб атмосферному воздуху как компоненту природной среды при использовании карданола в качестве компонента для синтеза фенолкамина и карданолсодержащего связующего для изготовления древесного композита.

Практическая значимость исследования

- разработан метод промышленного синтеза карданолсодержащего основания Манниха с заданными проектными нормами;

- апробирован и верифицирован метод определения амин-протон эквивалентного веса карданолсодержащего основания Манниха методом дифференциально-сканирующей калориметрии;
- разработан метод промышленного получения экологически чистого, структурно-ориентированного древесно-композиционного материала на основе эпоксидного связующего с карданолсодержащим основанием Манниха;
- определены оптимальные параметры технологического процесса изготовления нового древесного композита;
- разработана технология получения гибридов нового древесного композита.

Методология и методы диссертационного исследования

При выполнении работы использованы теоретические знания о признаках классификации композиционных материалов; способах изготовления композиционных материалов; влиянии типа и количества компонентов, объема межфазного слоя, ориентации армирующих элементов и их морфологии на свойства композитов; макро и микроструктуре древесины, ее химическом строении; механизме реакции образования оснований Манниха; химико-технологических процессах органической химии; химической реакции формирования полимерной матрицы из эпоксидно-диановой смолы и отвердителей аминного типа; способах интерпретации инфракрасных спектров; технике и технологии прессования; методах математической статистики, способах написания кода для реализации методов математической статистики в среде VSCode на языке Python.

Для определения физико-механических показателей, свойств продуктов синтеза, материалов, полимерных матриц, композитов использованы стандартные методики ТУ 20.59.59-1686-55778270-2018 с изм.1, ГОСТ Р 57779, ГОСТ Р 55135, ГОСТ 9621, ГОСТ 3916.1, ГОСТ 4650, ГОСТ 24621, ГОСТ 27325, ГОСТ 4651, ГОСТ Р 56785, ГОСТ Р 56805, ГОСТ 56799, ГОСТ 4647.

Для обработки результатов экспериментов применялись методы математической статистики; методы математического моделирования и

оптимизации с использованием универсальных вычислительных сред MSExcel, Statgraphics Centurion XV, а также кода/программы, написанной в среде VSCode.

Положения выносимые на защиту

1. Амин-протон эквивалентный вес карданолсодержащих оснований Манниха может быть определен через температуру стеклования отвержденной композиции, найденной методом дифференциально-сканирующей калориметрии;
2. Впервые получен новый экологически чистый древесно-композиционный материал общеконструкционного назначения;
3. Впервые полученные древесные композиты можно отнести к трансверсально-изотропным композиционным материалам общеконструкционного назначения.

Степень достоверности результатов исследования

Достоверность результатов диссертационного исследования подтверждается достаточным количеством экспериментального материала и его обработкой с использованием современных вычислительных сред, а также положительными результатами апробации в промышленном производстве.

Личный вклад автора

Постановка целей и задач работы, подбор сырья и выбор объектов исследований, планирование и проведение экспериментов, анализ результатов экспериментов, разработка экспериментально-статистических моделей свойств композитов, интерпретация и обобщение полученных данных в виде научных публикаций и патента.

Соответствие диссертационной работы паспорту научной специальности

Результаты, выносимые на защиту, относятся к пунктам 2 «Химия, физикохимия и биохимия основных компонентов биомассы дерева и иных одревесневших частей растений, композиты, продукты лесохимической переработки» и 4 «Технология и продукция в деревообрабатывающем, целлюлозно-бумажном, лесохимическом и сопутствующих производствах» паспорта научной специальности 4.3.4. «Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины».

Апробация результатов исследования

По результатам исследований получен патент РФ на изобретение № 2832284 «Способ изготовления структурно-ориентированного древесно-композиционного материала» от 23.12.2024 (Приложение 1).

Результаты исследований апробированы на предприятиях:

– Публичное акционерное общество «Уралхимпласт» – выпуск опытно-промышленной партии карданолсодержащего основания Манниха Кардамин Д-1.2 (Приложение 2);

– Общество с ограниченной ответственностью «Вагонский деревообрабатывающий завод» – выпуск опытно-промышленной партии древесного композита № 22 (Приложение 3).

Результаты работы доложены и рассмотрены на XI Международной научно-технической конференции «Лесная наука в реализации концепции уральской инженерной школы: социально-экономические и экологические проблемы лесного сектора экономики» (Екатеринбург, 2017), XI Всероссийской научной конференции «Химия и технология растительных веществ» (Сыктывкар, 2019), Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах» (Казань, 2020), 23-ей Международной научно-практической конференции «Состояние и перспективы развития производства древесных плит» (Балабаново,

2020), Всероссийской V научно-технической конференции-вебинара «Леса России: политика, промышленность, наука, образование» (Санкт-Петербург, 2020), XVI Международном евразийском симпозиуме «Деревообработка: технологии, оборудование, менеджмент XXI века» (Екатеринбург, 2021), XIII Международной научно-технической конференции «Эффективный ответ на современные вызовы с учетом взаимодействия человека и природы, человека и технологий: социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса» (Екатеринбург, 2021), II Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах» (Казань, 2021), XVIII Всероссийской (национальной) научно-технической конференции студентов и аспирантов «Научное творчество молодежи – лесному комплексу России» (Екатеринбург, 2022), XVII Международного Евразийского симпозиума «Деревообработка: технологии, оборудование, менеджмент XXI века» (Екатеринбург, 2022), XX Всероссийской (национальной) научно-технической конференции «Научное творчество молодежи - лесному комплексу России» (Екатеринбург, 2024), XIX Международного евразийского симпозиума «Деревообработка: технологии, оборудование, менеджмент XXI века» (Екатеринбург, 2024).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 16 печатных работ, из них 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России, получен патент РФ на изобретение.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 172 странице машинописного текста, состоит из введения, шести глав и заключения. Список литературы включает 148 источников, из них 73 отечественных и 75 иностранных авторов. Иллюстративный материал представлен 48 рисунками, 46 таблицами, 19 формулами и 6 приложениями.

Автор выражает благодарность сотрудникам ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет» Глухих В.В., Бурындину В.Г.; ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» Ельцову О.С.; ПАО «Уралхимпласт» Трошину Д.П., Ковалеву А.А., Калгановой И.Н., Шабалину А.В., Ковалеву И.А. за помощь в проведении исследования и реализации его результатов.

Глава 1.

ПОЛУЧЕНИЕ ДРЕВЕСНО-КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ С КАРДАНОЛСОДЕРЖАЩИМИ ОСНОВАНИЯМИ МАННИХА. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Композиционные материалы

1.1.1 Древесно-композиционные материалы

Композиционным материалом является материал, состоящий из двух или более материалов, отличных друг от друга по форме и/или фазовому состоянию и/или химическому составу и/или свойствам, скрепленных, как правило, физической связью и имеющих границу раздела между обязательным материалом (матрицей) и ее наполнителями, включая армирующие наполнители (элементы) [21].

Проведенный анализ литературы [4, 8, 10, 18, 22, 23, 25, 29, 30, 31, 32, 41, 55, 56, 59, 60, 61, 66, 70, 71] позволяет выделить основные признаки, используемые в настоящее время для классификации композиционных материалов:

- происхождение композиционного материала: природные и искусственные;
- природа матрицы: полимерная, металлическая, керамическая и др.
- количество матриц: моно и полиматричные;
- природа армирующего элемента: полимерный, металлический, керамический и др.
- количество армирующих элементов: моно и полиармированные;
- геометрии/морфологии армирующего элемента: волокнистый, слоистый, дисперсно-упрочненный; нульмерный, одномерный, двумерный, трехмерный, смешанный;

- расположение/ориентация армирующих элементов в пространстве композиционного материала: хаотическое, ориентированное (одноосное, двуосное, трехосное) и смешанное;
- симметрии свойств: изотропные, анизотропные, трансверсально изотропные, ортотропные и пр.;
- метод получения: жидкофазный, твердофазный, напыление, комбинированные;
- назначению: общеконструкционные, конструкционные, инженерные, жаропрочные, термостойкие, фрикционные, антифрикционные, дизайнерские, тепло-, радиозащитные и др.;
- область применения: авиационно-космическая, ракетная, автомобильная и др. специальные отрасли техники; бытовая техника; горнорудная, металлургическая, текстильная, строительная, машиностроительная промышленность и др.

Важную роль в формировании свойств композиционных материалов играет зона между компонентами, входящими в его состав. Зона на границе раздела компонентов (матрица:армирующий элемент) имеет структуру и свойства отличные от основных фаз (Рисунок 1.1). Межфазный слой играет важную роль в структурной целостности композиционных материалов, обеспечивая адгезионное взаимодействие контактирующих фаз [23, 56].

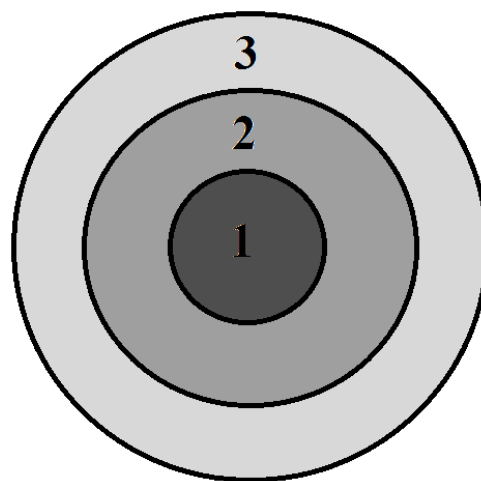


Рисунок 1.1 – Схема композиционного материала: 1 — армирующий элемент, 2 — межфазный слой, 3 — матрица

Адгезионное взаимодействие между фазами композиционного материала обеспечивается за счет сил межфазного взаимодействия – адсорбционных, водородных, донорно-акцепторных сил, сил Ван-дер-Ваальса, которые зависят от площади контактирующих фаз. Несмотря на их незначительную величину, суммарный вклад этих связей оказывается довольно большим [31, 71].

Природа матрицы определяет такие свойства композиционных материалов, как уровень рабочих температур, устойчивость к воздействию внешней среды, химическую стойкость, теплофизические, электрические и другие свойства [4, 10, 23, 31, 56, 71].

В настоящее время для получения матрицы композиционного материала широкое распространение получили такие органические соединения, как термопласты (полиэтилен, полипропилен, полиамид, полифениленсульфид, полиэфиркетон и другие) и реактопласты (фенолформальдегидные, карбамидные, меламиновые смолы и другие; кремнийорганические, поликарбосилановые, полиуретановые, эпоксидные связующие и другие) [4, 8, 10, 18, 23, 31, 32, 56, 71].

К недостаткам большинства используемых реактопластов можно отнести тот факт, что при производстве реактопластов, совместной переработке армирующего элемента и органического связующего и при дальнейшей эксплуатации такого композиционного материала происходит выделение вредных веществ в окружающую среду (фенол, формальдегид, аммиак и другие).

Причем именно реактопласты способны обеспечить максимальную площадь контакта между компонентами композиционного материала, так как процессы диффузии и пенетрации низкомолекулярных компонентов связующего, в массу армирующего элемента, протекает на большую глубину и технологически легче осуществимы, в сравнении с высокомолекулярными (макромолекулярными) соединениями.

Одним из наиболее распространенных реактопластов для изготовления композиционных материалов являются эпоксидно-диановые смолы, обладающие следующими характеристиками:

- низкая молекулярная масса мономеров, менее 700 г/моль;

- высокая адгезия к различным поверхностям;
- реакция отверждения проходит без выделения низкомолекулярных продуктов;
- усадка материала после отверждения составляет менее 1-2%;
- низкая токсичность эпоксидной смолы – 3-й класс опасности по ГОСТ 12.1.007;
- высокие прочностные характеристики отвержденных систем.

Природа армирующих элементов определяет такие свойства композитов, как прочность, жесткость, износостойкость, плотность, теплопроводность, теплостойкость, коэффициент линейного термического расширения, структурная целостность материала и другие свойства [23, 56].

Армирующими элементами, получившими широкое распространение, в настоящее время являются такие материалы, как, стеклянные, углеродные, арамидные, борные, целлюлозные волокна, ровинги и ткани, а также углерод (сажа, графит, и прочие модификации углерода), мел, тальк, каолин, древесная щепа и стружка, древесные листы и опилки, оксиды металлов и другие материалы.

К недостаткам большинства армирующих элементов (бумага, неорганические волокна, синтетические волокна и подобные), используемых для получения композиционных материалов, можно отнести тот факт, что процесс их получения сопровождается большими энергозатратами и наносит значительный экологический ущерб окружающей среде.

Древесно-композиционные материалы лишены недостатков, связанных с природой и происхождением армирующего элемента, так как древесина является возобновляемым ресурсом растительного происхождения, не требующим больших энергетических и экологических затрат на ее получение.

Существующие древесно-композиционные материалы, в соответствии с выделенным классификационным признаком (III признак – количество матриц), можно отнести к полиматричным композиционным материалам, так как для скрепления древесных армирующих элементов используются полимерные матрицы отличные по своей структуре, составу и способу

формирования/получения от имеющейся матрицы (лигнина) входящей в состав древесных армирующих элементов.

Основанием для такого вывода является микроструктура древесины и ее химический состав, которые зависят от породы и места ее произрастания. Древесина в основном состоит из холоцеллюлозы ~70-80% (углеводородная часть, представленная целлюлозой ~40-50% и гемицеллюлозой ~20-30% и лигнина ~20-30% (ароматической части), которые выполняют функцию армирующего элемента и функцию матрицы, соответственно [5, 12, 68, 69].

В качестве примеров полиматричных древесно-композиционных материалов можно привести такие материалы, как арболит, фибролит, ксилолит, древесно-пластиковый композит (при использовании древесной муки), древесно-стружечные плиты, фанера, пиломатериалы из клееного шпона (LVL, PSL, SCL и другие), древесно-слоистые пластики [22, 25, 59, 60, 66, 70].

В случае приведенных выше примеров полиматричных древесно-композиционных материалов, совместное использование древесных армирующих элементов и других армирующих материалов (минеральные волокна, мел, тальк и прочие), придающих композитам уникальные свойства (огнестойкость, твердость, теплостойкость, повышенная прочность и другие), то такие композиционные материалы являются гибридными (от лат. *hibrida*, *hybrida* помесь) [22, 29, 30, 32, 59, 66].

Особый интерес представляет собой группа так называемых структурно-ориентированных, инженерных композиционных материалов (VI и VII признаки классификации композиционных материалов), они обладают повышенными прочностными характеристиками в заранее определенных осях, плоскостях симметрии материала, которые зависят от правильно подобранной комбинации таких факторов как ориентация, морфология армирующих элементов и тип матрицы в композите. Этот факт находит широкое применение при изготовлении композиционных материалов конструкционного назначения, используемых в ракетно-, самолето-, судо-, машино-, домостроении и др.).

Интересным и перспективным примером подобного рода материала, широко используемого в домостроении, является древесный композит – известный под торговым наименованием Parallam® PSL производитель компания Weyerhaeuser [148]. Наименование данного древесного композита PSL – parallel strand lumber можно перевести дословно как «параллельная древесная стренга», стренга в этом случае указывает на то, что материал изготовлен из множества отдельных древесных элементов – ламелей, имеющих соотношение длины к ширине и толщине не менее 300, «сплетенных» связующим – клеем. Историю зарождения и развития данного материала можно проследить в статьях и патентах [86, 106].

Ознакомление с источниками [86, 106, 122, 123] позволяет выделить следующие основные технологические этапы изготовления данного инженерного композита:

- подготовка древесного сырья;
- преобразование древесного сырья в стренги;
- формирование заготовки;
- пьезо-термическая обработка заготовки.

Пьезо-термическая обработка (горячее прессование) является одним из самых распространенных методов изготовления древесно-композиционных материалов, так как большинство адгезивов, используемых в настоящее время для изготовления древесных композитов относятся к связующим «горячего отверждения», реактопластам, для полимеризации которых требуется внешнее тепловое воздействие. Так же процесс прессования позволяет добиться уплотнения материала (уплотнение как в массе армирующих элементов, так и в массе композита в целом), что неизбежно приводит к повышению механических характеристик готового изделия и уменьшению содержания пор до 1-2%.

Отдельно стоит отметить, что использование во время процесса горячего прессования пресс-форм, позволяет получить заготовки с заранее заданным геометрическими формами/профилями, высокой точности размеров, возможности серийного производства и как следствие снижение трудозатрат.

Использование же закрытых пресс-форм в процессе изготовления древесного композита позволяет ускорить процессы пенетрации и диффузии связующего в массу армирующего элемента, что приводит к увеличению площади контакта между фазами композита и положительно сказывается на его физико-механических характеристиках [5, 12, 23, 56, 69, 71].

1.1.2 Карданолсодержащие древесно-композиционные материалы и древесно-композиционные материалы с карданолсодержащей эпоксидной матрицей

Эпоксидные связующие широко применяются при производстве древесно-композиционных материалов как в индивидуальном виде, так и в смесях с другими связующими. Анализ баз Espacenet, WIPO и ФИПС показал, что на данную тему имеется большое количество (более 100 штук, 2018-2024 гг.) патентов, что говорит об актуальности и заинтересованности исследователей в данной теме.

Например, в патенте [111] описывается изготовление высокопрочных декоративных древесно-композиционных плит. Авторами в патенте [112] показана возможность изготовления двухслойных жаропрочных древесно-композиционных материалов. В патенте [113] авторами представлена технология изготовления двухслойного износостойкого древесно-композиционного материала. Хорошим примером применения эпоксидных смол в качестве связующего для древесно-композиционных материалов являются патенты [114, 115] в которых авторы раскрывают технологию их изготовления. Интересным является патент [120] в котором авторы описывают технологию изготовления декоративных древесно-композиционных панелей с эпоксидным связующим. В патенте [117] описано интересное применение, и технология производства бейсбольных бит с применением эпоксидного связующего.

Ознакомление найденными патентами и работами [33, 63, 80, 92, 94, 111, 112, 113, 114, 115, 117, 120, 127, 129] показало, что древесно-композиционные материалы, полученные с применением эпоксидных связующих, обладают

преимуществом перед древесно-композиционными материалами с использованием бакелитовых лаков (влагостойкость, повышенные прочностные характеристики, отсутствие выделения вредных веществ в процессе производства и эксплуатации композита и другие).

Использование карданола как компонента связующего для производства древесных композитов можно проиллюстрировать на примере работ [11, 46, 51, 52, 57].

В патенте [46] авторами описываются технологии получения жидких резольных фенол-карданол-формальдегидных смол. На их основе могут быть получены такие ДКМ как: ДСтП и фанера, обладающие повышенной водостойкостью и атмосферостойкостью; а также имеющие повышенный срок хранения.

Авторами в работах [51, 52] показано положительное влияние карданола в составе связующего, используемого для получения древесноволокнистых плит. ДВП, полученные с помощью фенолформальдегидных смол, в которых 10-15% фенола замещены на карданол, показывают улучшенные показатели прочности при изгибе и водопоглощении. А в частности, при использовании смолы ФКФС-15 для производства ДВП, показатель прочности при изгибе увеличился на 2-3%, а водопоглощение за 24 часа уменьшилось на 10-19%, в сравнении с КФ-МТ-15.

Работа [57] посвящена получению древесно-стружечных плит на основе фенол-карданол-формальдегидной смолы резольного типа. ДСтП полученная с использованием смолы СФЖ-3014К-П, в которой 10% фенола были заменены карданолом показала увеличение показателей: увеличение прочности при изгибе на 85%, прочности при растяжении на 45%, снижению содержания свободного формальдегида на 50% и значительному улучшению показателей разбухания ДСтП в воде, в сравнении с КФ-МТ-15.

В работе [11] описано получение пятислойной бакелизированной фанеры, полученной с помощью карданолсодержащего бакелитового лака. Карданолсодержащий лак получали конденсацией фенола, карданола и формальдегида в присутствии щелочного катализатора с последующим

растворение полученного продукта в этаноле. Полученная с помощью карданолсодержащего бакелитового лака бакелизированная фанера обладает более высокими физико-механическими свойствами по сравнению с фанерой, получаемой с использованием традиционного лака ЛБС-1.

Из приведенных выше примеров можно сделать общие выводы что, интеграция карданола в состав связующего для производства древесного композита оказывает положительное влияние на физико-механические свойства полученных материалов и их экологичность.

Поиск статей, патентов и обзоров не выявил информации, касающейся получения древесно-композиционных материалов на основе эпоксидных смол, в которых в качестве отвердителя использовались бы карданолсодержащие основания Манниха.

1.2 Химия карданола, карданолсодержащие основания Манниха

1.2.1 Получение карданола и его применение в органическом синтезе

Карданол выделяют из скорлупы ореха кешью *Anacardium occidentale* L. Скорлупа кешью является ценным источником природных замещенных фенолов (карданол, кардол, метилкардол, анакардиновая кислота), которые могут быть использованы в качестве исходного сырья в органическом синтезе, производстве полимеров, олигомеров и мономеров для различных отраслей промышленности [135].

Из скорлупы ореха кешью выделяют натуральную жидкость скорлупы ореха кешью, которая в своем составе содержит карданол – 1.2-9.2%, кардол – 15.0-20.1%, метилкардол – 1.7-2.6%, анакардиновую кислоту – 74.1-77.4% [110, 145].

Натуральная жидкость скорлупы ореха кешью представляет собой темную, вязкую маслянистую жидкость с механическими примесями и со специфическим запахом. С течением времени в натуральная жидкость скорлупы ореха кешью, самопроизвольно происходят процессы декарбоксилирования и полимеризации, в связи с этим натуральная жидкость скорлупы ореха кешью является нестабильным веществом. Поэтому натуральная жидкость скорлупы ореха кешью подвергают процессам декарбоксилирования и фильтрации с целью получения декарбоксилированной жидкости скорлупы ореха кешью, физико-химические характеристики [109] которой приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Физико-химические характеристики ЖСОК-Д

Показатель	Значение
Плотность, г/см ³	0,950-0,970
Вязкость при 30°C, сПз	110-160
Йодное число, гJ ₂ /100г	230-250
Содержание влаги, %, не более	1
Зольность, %, не более	1

Из ЖСОК-Н получают ценный замещенный фенол – карданол, который используется в качестве сырья при производстве биологически активных веществ, поверхностно-активных веществ, смол и олигомеров, мономеров для деревоперерабатывающей промышленности, соединений для последующего использования в качестве реагента в органическом синтезе.

Также на основе карданола производят ряд отвердителей для эпоксидных смол, обладающих следующими преимуществами перед обычно используемыми полиаминами: меньшая летучесть, меньшая токсичность, повышенная водостойкость и химическая стойкость покрытий.

Карданол получают из жидкости скорлупы ореха кешью по следующему процессу. ЖСОК-Н, полученную методом отжима или экстракции, подвергают процессу декарбоксилирования, при температуре 140-180°C в течение 1-4 часов, с целью превращения анакардиновой кислоты в карданол. Далее полученную жидкость подвергают дистилляции при температуре 180-220°C и остаточном давлении 1-6 мбар [109, 131].

В промышленном масштабе технический карданол выпускают в виде монодистиллята [109] и двойного дистиллята [109], обладающих следующими характеристиками (Таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Физико-химические характеристики моно
и двойного дистиллята карданола

Показатель	Карданол	
	Одинарный дистиллят	Двойной дистиллят
Агрегатное состояние	жидкость	жидкость
Цветность по Гарднеру	8-11	3-6
Плотность при 30 °С, г/см ³	0,9230-0,9335	0,9230-0,9335
Вязкость при 30°С, сПз	55-65	45-55
Зольность, %, не более	0,1	0,1
Йодное число, гJ ₂ /100 г (по Вейсу), не более	250	250

Уникальная структура (Рисунок 1.2) молекулы карданола предоставляет три основных пути для ее дальнейших модификаций:

- реакции по гидроксильной группе;
- реакции по ароматическому кольцу;
- реакции по алифатической боковой цепи.

Вещества, полученные в результате данных модификаций, могут выступать в качестве мономеров, олигомеров, полимеров или промежуточных продуктов для дальнейшего синтеза [87].

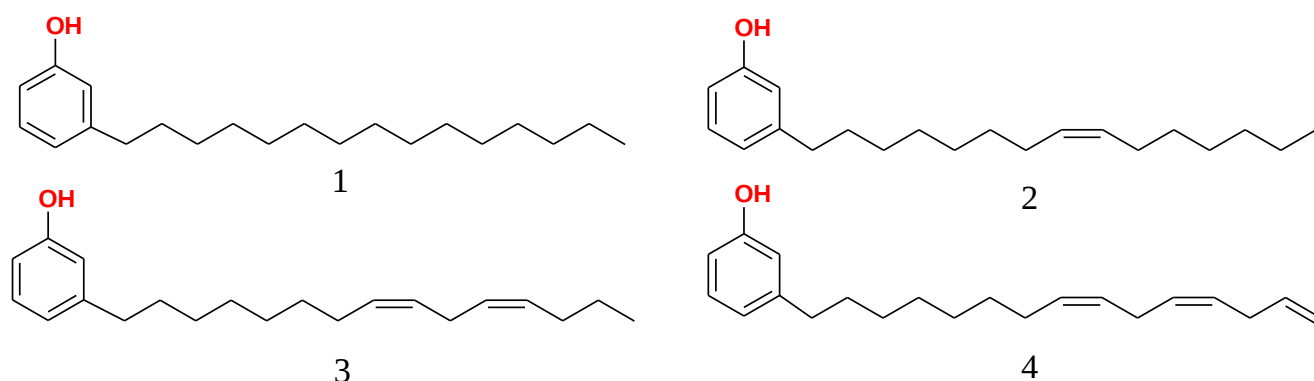


Рисунок 1.2 – 3-пентадецилфенол **(1)**, 3-(8(Z)-пентадеценил) фенол **(2)**,
3-(8(Z),11(Z) -пентадекадиенил) фенол **(3)**, 3-(8(Z),11(Z),14-пентадекатриенил)
фенол **(4)**

Реакции по гидроксильной группе

Обобщенная схема возможных модификаций гидроксильной группы карданола показана на (Рисунок 1.3).

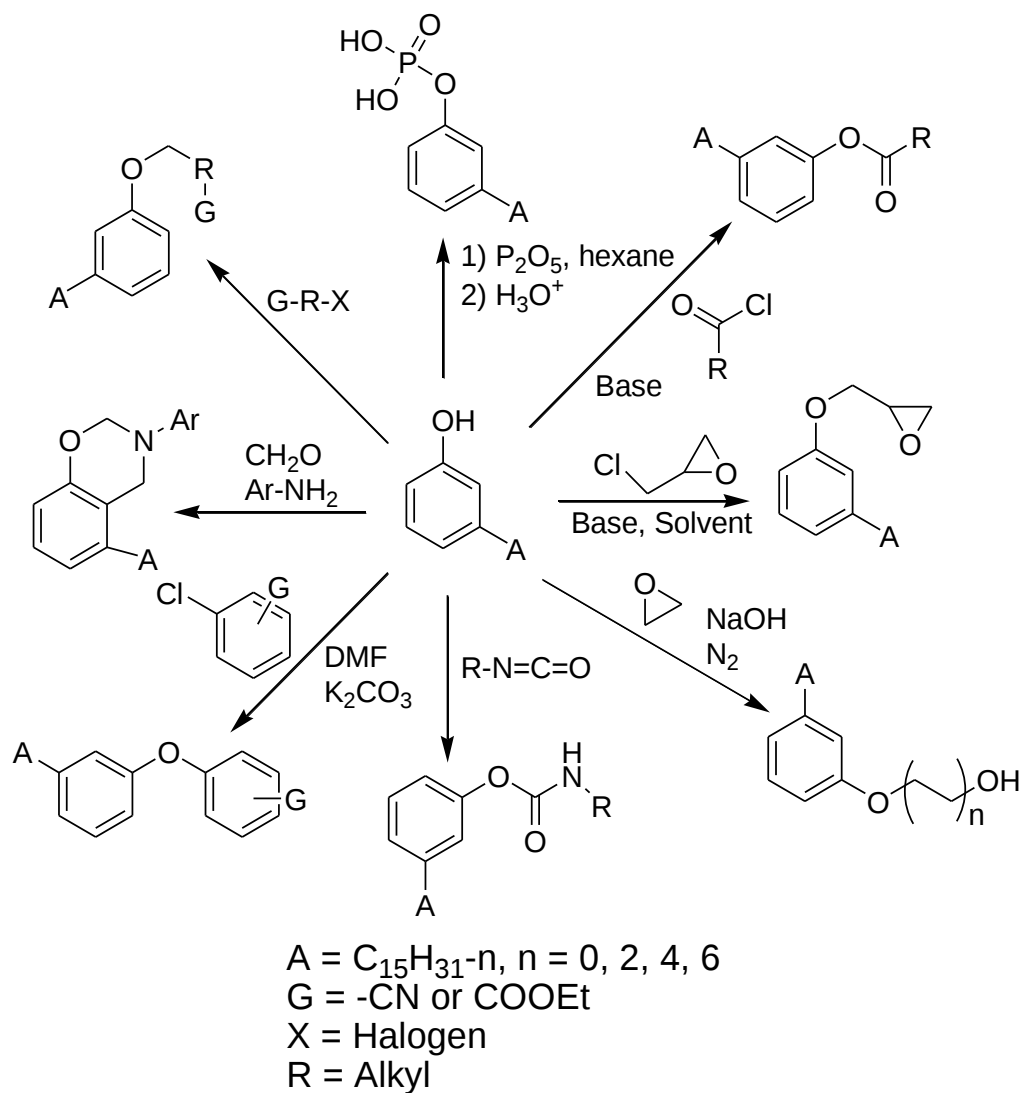


Рисунок 1.3 – Обобщенная схема модификаций гидроксильной группы карданола [87]

Карданол модифицируют до различных структур [134], которые применяются в качестве поверхностно-активных веществ, обладающих способностью к биоразложению и свойствами сопоставимыми или превосходящими полиэтоксилаты нонилфенола получаемые из нефтепродуктов [95, 146].

Акрилоилирование [77, 84], эпоксидирование [79], фосфорилирование [88] карданола также являются возможными вариантами его структурной модификации.

Реакция конденсации гидроксильной группы карданола с формальдегидом и амином [88, 107] приводит к образованию бензоксазинов (частный случай реакции Манниха) (Рисунок 1.4).

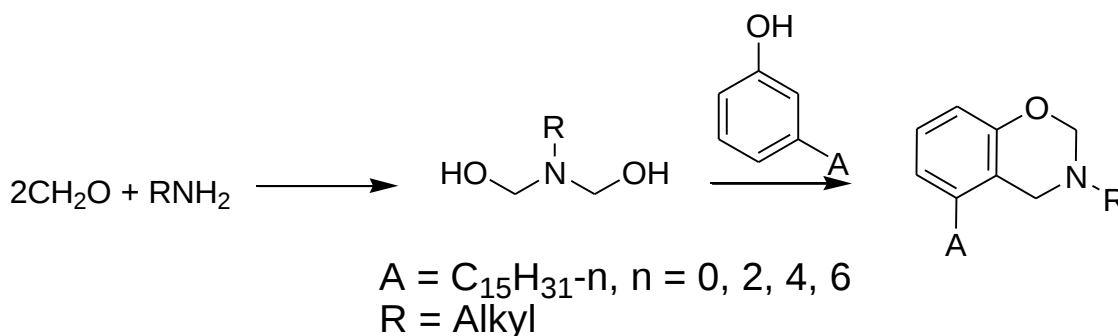


Рисунок 1.4 – Схема синтеза бензоксазина

Бензоксазины, получаемые в результате взаимодействия формальдегида с карданолом и аммиаком [140] или амином (анилин [99], диамины [76] или более функциональные амины [98]), являются новым классом возобновляемых мономеров, которые могут подвергаться температурной полимеризации с раскрытием цикла.

Реакции по боковой цепи

Алифатическая боковая цепь карданола может быть эпоксидирована [132], подвергнута озонированию [91] или стать участником реакции метатезиса олефинов с использованием катализатора Граббса [139] (Рисунок 1.5).

Реакция кросс-метатезиса, катализируемая рутений-содержащим комплексом успешно применяется для синтеза производных бискарданола и порфиринов на его основе [78, 141].

Карданол и его производные также используются в качестве предшественников для синтеза фуллеропирролидинов, которые могут быть использованы в фармацевтике и фотогальванике [147].

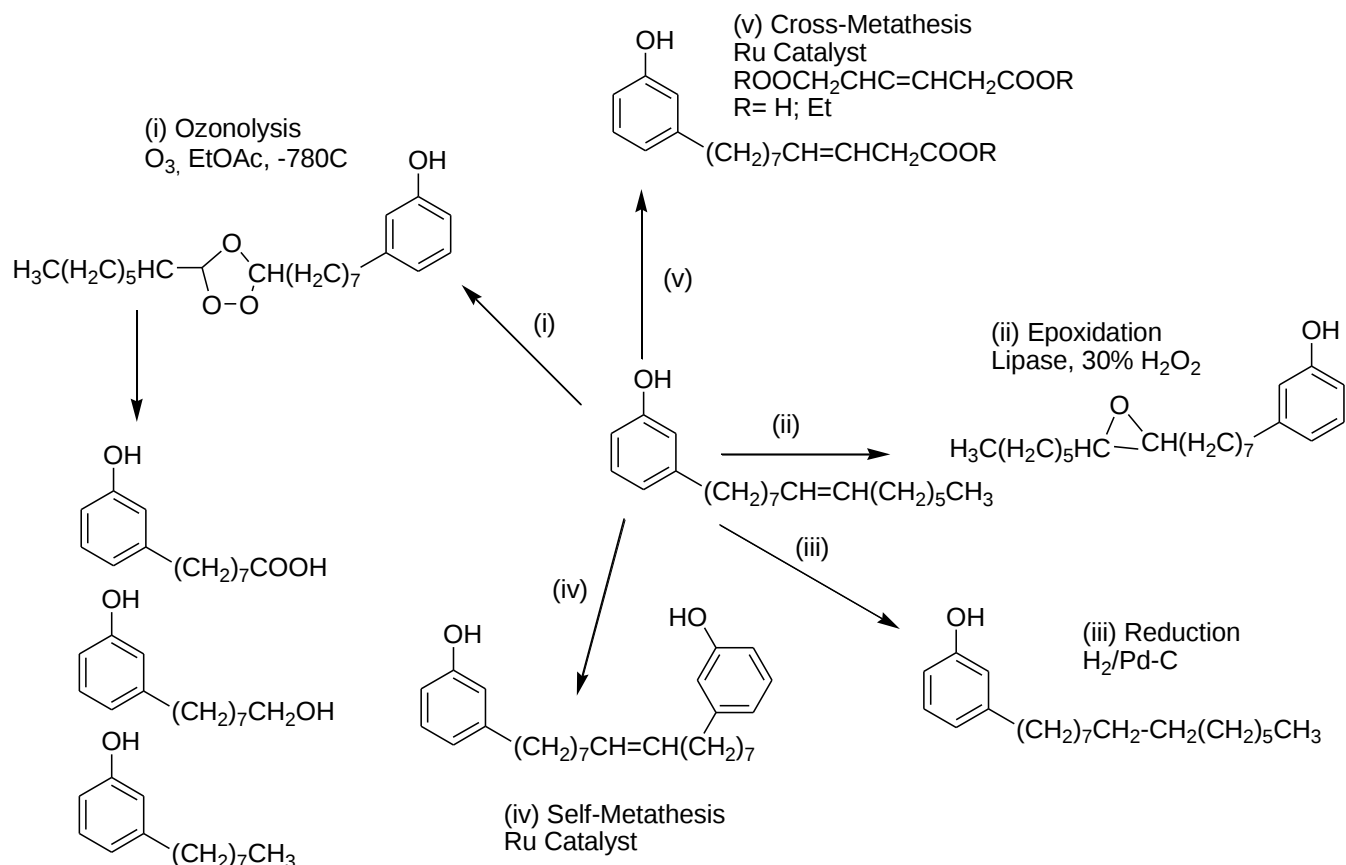


Рисунок 1.5 – Обобщенная схема модификаций боковой цепи карданола [87]

Реакции по ароматическому кольцу

Модифицировать ароматическое кольцо карданола можно с помощью реакций электрофильного замещения (Рисунок 1.6).

Карданол может вступать в реакцию конденсации с формальдегидом по ароматическому кольцу [79, 128]. Помимо реакции образования карданол-формальдегидных смол карданол способен участвовать в других реакциях электрофильного замещения, таких как диазотирование с различными ароматическими аминами [142, 143], нитрование [136, 138].

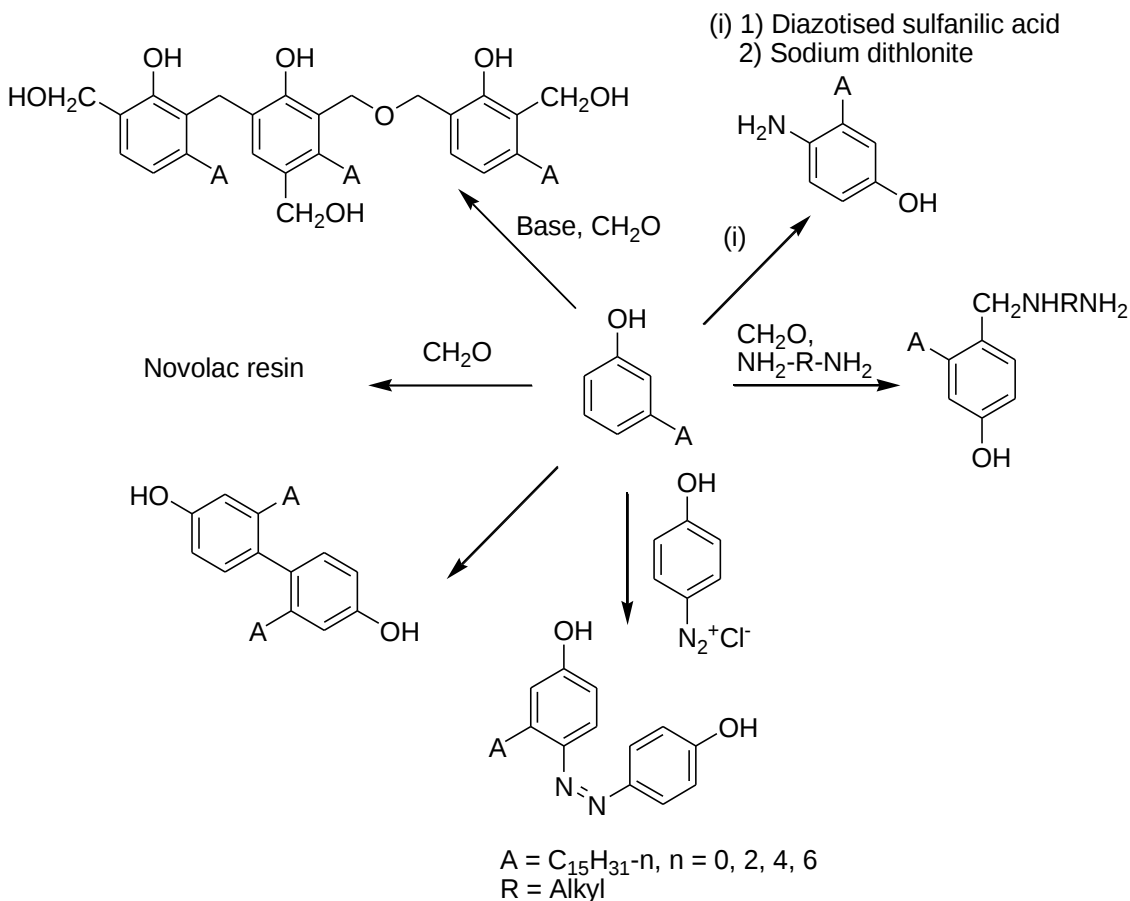


Рисунок 1.6 – Обобщенная схема модификаций ароматического кольца карданола

[87]

1.2.2 Карданолсодержащие основания Манниха

Реакция с активным атомом водорода или с активной метиленовой группой под действием формальдегида и вторичных аминов впервые была опубликована Толленсом в 1903 году [144]. Позже эта реакция была подробно исследована в работах другого ученого – Карла Манниха (1877–1947 гг.) – метод аминометилирования енолизующихся карбонильных соединений с образованием β -аминокарбонильных соединений [102]. Продукты этой реакции получили название – основания Манниха.

В качестве соединений, содержащих подвижный атом водорода, используют, как правило, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и их производные, фенолы, нитроалканы, гетероциклические соединения, производные ацетилена, синильную кислоту.

В классическом варианте реакция Манниха – трехкомпонентная реакция, в которой участвуют кетон, формальдегид и вторичный амин в условиях кислотного катализа. Взаимодействие формальдегида и амина приводит к образованию соли α -метилоламина, которая отщепляет воду, образуя диалкилметилениминиевую соль, являющуюся сильным электрофилом (Рисунок 1.7).

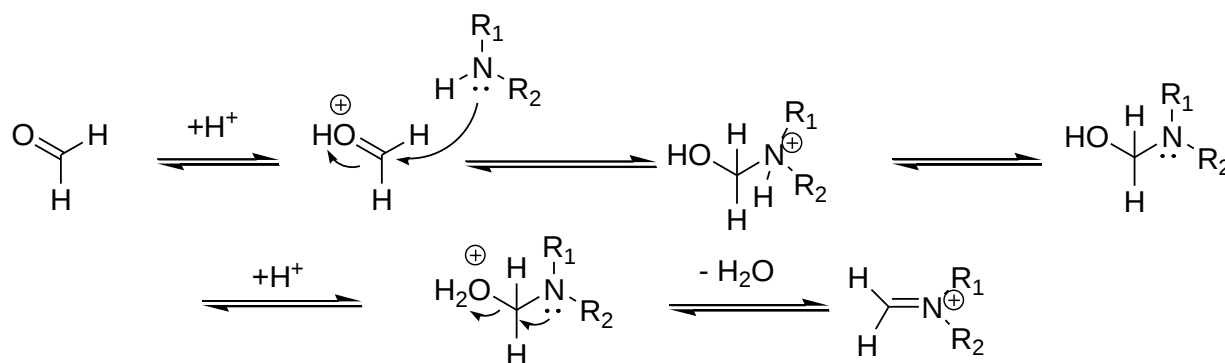


Рисунок 1.7 – Схема образования иминиевого иона

Далее в кислых условиях происходит енолизация кетона с образованием нуклеофильного енола (Рисунок 1.8).

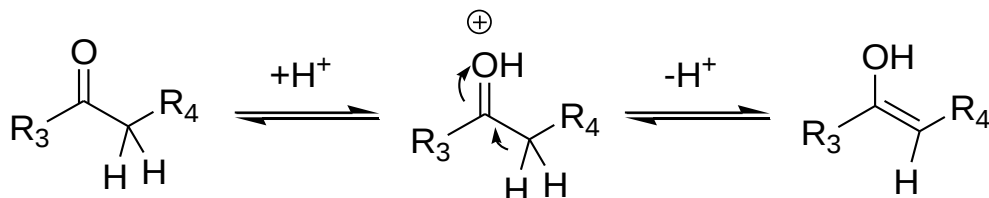


Рисунок 1.8 – Схема образования нуклеофильного енола

Затем иминиевый ион атакует С-нуклеофильный центр енола с образованием основания Манниха (Рисунок 1.9).

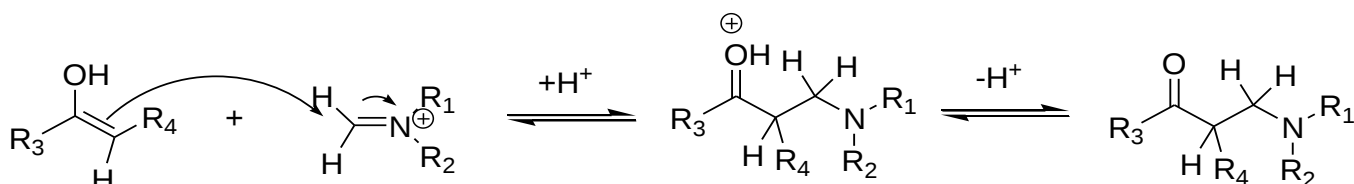


Рисунок 1.9 – Схема образования основания Манниха

Стоит отметить, что для пространственно-затрудненных фенолов большая часть публикаций представлена в виде патентов [44, 119, 3, 1, 2, 45], так как данный класс соединений имеет широкую область применения и вызывает не только научный, но и коммерческий интерес.

Для карданола реакция Манниха описана во многих работах [96, 97, 108, 118, 121, 124, 125, 126, 130, 133, 137]. Продукты реакции карданола с формальдегидом и амином – вязкие жидкости, которые в частности могут быть использованы как отвердители эпоксидных смол.

При аминометилировании производных фенола существенное влияние на скорость реакции и направление замещения оказывают природа заместителя и его положение в фенольном кольце.

Молекула карданола содержит в своей структуре ориентанты первого рода, обладающие отрицательным индуктивным, положительным индуктивным и положительным мезомерным эффектом, что способствует *орто*- и *пара*-замещению в ароматическом кольце. В молекуле карданола атомы водорода в *орто*- и *пара*-положениях обладают достаточно высокой реакционной способностью для участия в реакции Манниха (Рисунок 1.10) [9, 82, 40, 81, 26].

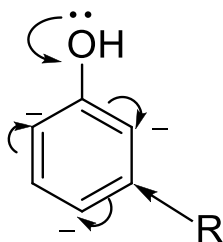


Рисунок 1.10 – Расположение формальных зарядов в молекуле карданола

Например, в работе Mukesh Kathalewar, Anagha Sabnis [96] описали получение и свойства трех фенолкаминов 5, 6, 7 (Рисунок 1.11, Таблица 1.3).

Sandeep K. Pathak, B. S. Rao в своей работе [133] приводят пример получения фенолкамина 8 из формальдегида и этилендиамина (Рисунок 1.12).

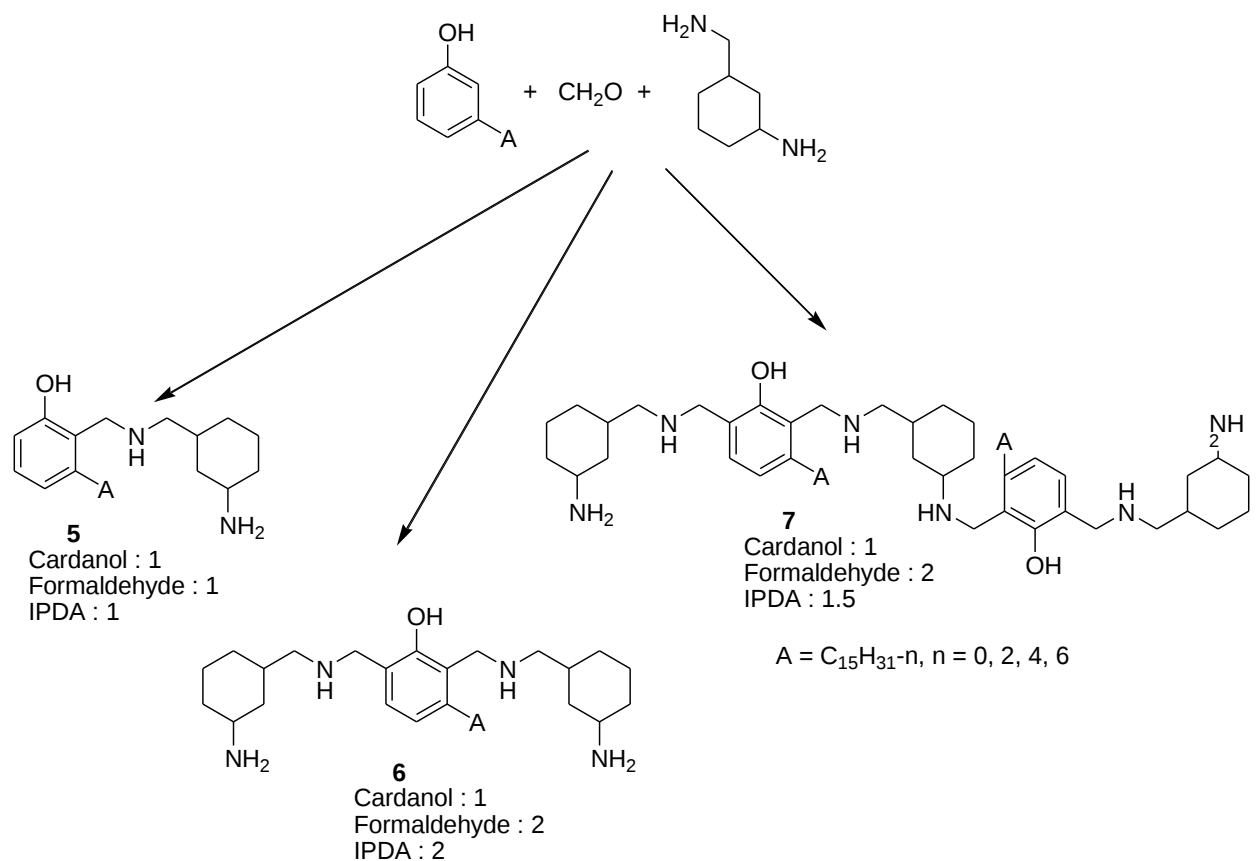


Рисунок 1.11 – Схема синтеза феналкаминов 5-7

Таблица 1.3 – Физические свойства феналкаминов 5-7

Показатель	Феналкамин		
	5	6	7
Цвет по Гарднеру	11-12	10-12	9-10
Аминное число, мгКОН/г	240	235	224

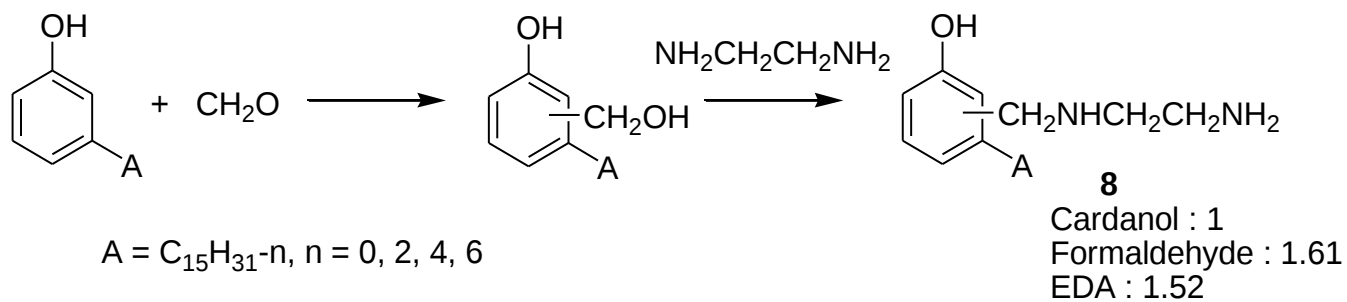


Рисунок 1.12 – Схема синтеза феналкамина 8

Также в своей статье Sandeep K. Pathak, B. S. Rao [125] описали получение и свойства фенолкаминов 9, 10, 11, полученных из этилендиамина, диэтилентриамина, триэтилентетраамина (Рисунок 1.13, Таблица 1.4).

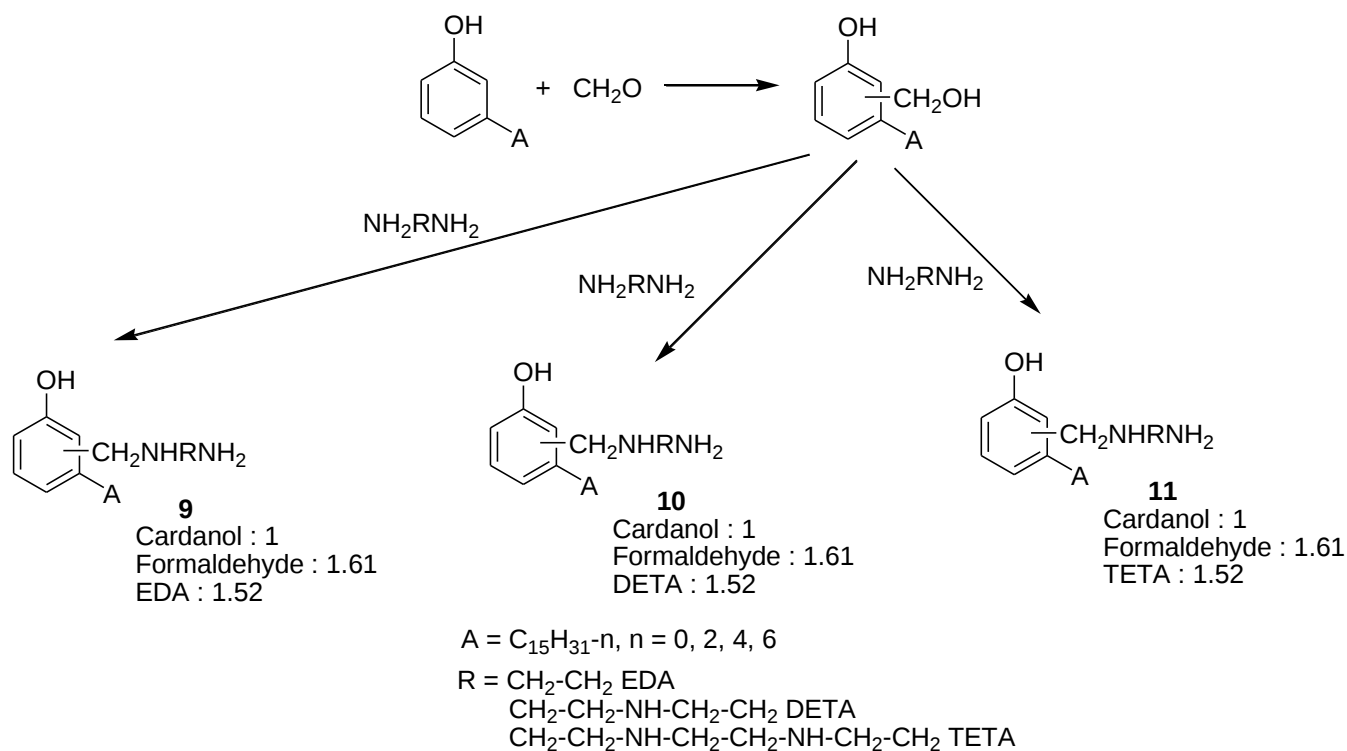


Рисунок 1.13 – Схема синтеза фенолкаминов 9-11

Таблица 1.4 – Физические свойства фенолкаминов 9-11

Показатель	Фенолкамин		
	9	10	11
Аминное число, гКОН/г	945	1001	1034
Вязкость, мПа·с (25°C)	1600	1400	1250

Yuan Liu, Juan Wang, Shiai Xu [97] синтезировали фенолкамины 12, 13, 14 (Рисунок 1.14, Таблица 1.5).

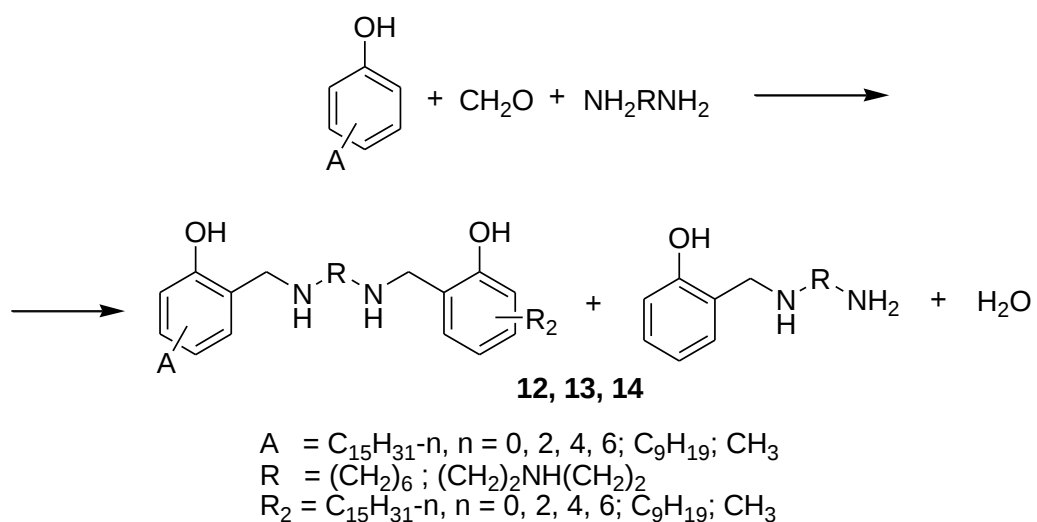


Рисунок 1.14 – Схема синтеза феналкаминов 12-14

Таблица 1.5 – Условия синтеза феналкаминов 12-14

Феналкамин	12	13	14
Алкилфенол, моль	карданол 1,0	карданол: нонилфенол 0,5:0,5	карданол: м-крезол 0,5:0,5
Формальдегид, моль	1,0	1,0	1,0
Амин, моль	гексаметилендиамин 1,0	гексаметилендиамин: диэтилентриамин 0,5:0,5	гексаметилендиамин: диэтилентриамин 0,5:0,5

Полученные феналкамины обладают следующими физическими свойствами (Таблица 1.6).

Таблица 1.6 – Физические свойства феналкаминов 12-14

Показатель	Феналкамин		
	12	13	14
Аминное число, мгКОН/г	255	325	390
Вязкость, мПа·с (25°C)	-	1300	940
Внешний вид	розовое твердое вещество	оранжевая жидкость	оранжевая жидкость

Кун Huang [130] и коллеги провели синтез феналкамина **15** по следующей схеме (Рисунок 1.15).

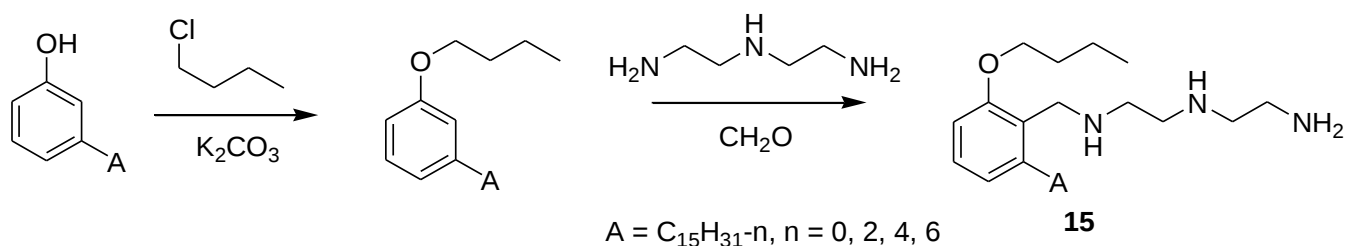


Рисунок 1.15 – Схема синтеза феналкамина **15**

Так как гидроксильная группа карданола была переведена в эфирную, полученный феналкамин приобрел более высокую светостойкость, низкую динамическую вязкость, но малую реакционную способность по сравнению с аналогами (Таблица 1.7).

Таблица 1.7 – Физические свойства феналкамина **15**

Показатель	Феналкамин
	15
Аминное число, мгКОН/г	225
Вязкость, мПа·с (25°C)	180
Цветность по Гарднеру	7
Внешний вид	желтая жидкость

В работе [126] авторы провели синтез основания Манниха из карданола и N-(2-гидроксиэтил)-1,3-оксазолидина по схеме (Рисунок 1.16).

Полученные продукты моно- и ди-замещенного карданола – **16**, **17** обладают следующими физическими свойствами (Таблица 1.8).

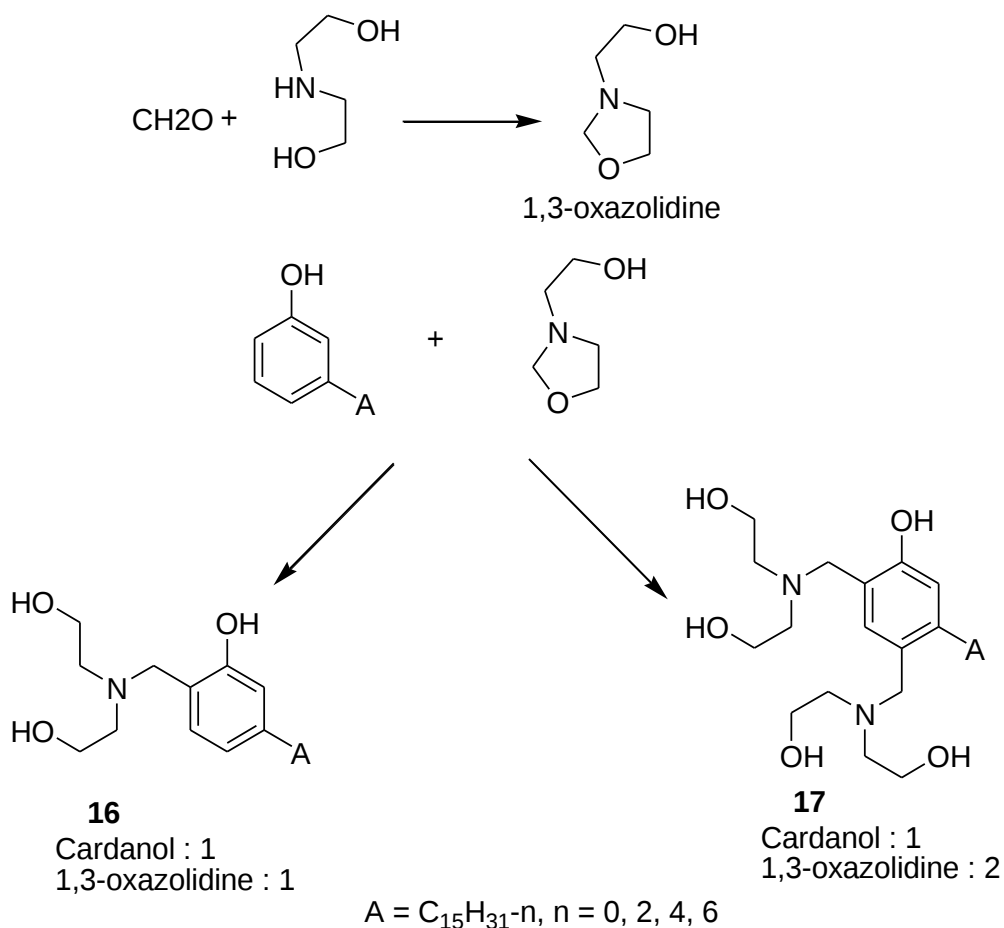


Рисунок 1.16 – Схема синтеза фенолкаминов 16, 17

Таблица 1.8 – Физические свойства фенолкаминов 16, 17

Показатель	Фенолкамин	
	16	17
Число OH групп мг КОН/г	430	529
Вязкость, мПа·с (25°C)	11900	17400

В патенте US6262148 [121] описывается получение фенолкаминов из формальдегида, м-ксилендиамин и 1,3-бис(аминометил)циклогексана и обладающих следующими физическими свойствами (Таблица 1.9).

В патентах US8293132 [124] и US2010286345 [118] описывается получение фенолкамина через преполимер из формальдегида и диэтилентриамин по схеме и обладающих следующими физическими свойствами (Таблица 1.10).

Таблица 1.9 – Физические свойства феналкаминов 18, 19

Показатель	Феналкамин	
	18	19
Внешний вид	прозрачная красная жидкость	прозрачная красная жидкость
Цветность по Гарднеру	16	16
Аминное число, мгКОН/г	315	295
Вязкость, мПа·с (25°C)	3000	14000

Таблица 1.10 – Физические свойства феналкаминов 20-21

Показатель	Феналкамин	
	20	21
Внешний вид	прозрачная вязкая жидкость	прозрачная вязкая жидкость
Цветность по Гарднеру	6	16
Аминное число, мгКОН/г	502	300-330
Вязкость, мПа·с (25°C)	910	3000

1.3 Выбор и обоснование направления исследования

Данные аналитического обзора показывают, что новые, экологически чистые инженерные, композиционные материалы общеконструкционного назначения могут быть получены в результате сочетания таких факторов и объектов:

- использование эпоксидно-диановых смол в качестве основы для формирования полимерной матрицы с высокими прочностными характеристиками;
- использование растительного сырья – карданола в процессе синтеза карданолсодержащего основания Манниха и использование синтезированного фенолкамина для формирования карданолсодержащей эпоксидной матрицы;
- использование растительного материала с определенной морфологией – ламели (стренги), полученных из лущеного древесного шпона в качестве армирующего элемента;
- ориентирование древесного армирующего наполнителя в массе композита по заранее выбранному варианту – одноосное армирование, как один из самых простых методов ориентации волокнистого армирующего элемента;
- пьезо-термическая обработка ламелей с нанесенным адгезивом методом прямого, горячего прессования в жесткой оснастке, представляющей собой закрытую пресс-форму, имеющую вид конечного изделия.

Глава 2.

МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сырье для синтеза оснований Манниха — карданол бидистиллят, параформальдегид, этилендиамин, диэтилентриамин, изофорондиамин, эпоксидно-диановая смола — согласно паспорту поставщика, описано в таблицах 2.1–2.6.

Перечень материалов для изготовления композиционных материалов представлен в таблице 2.7.

Оборудование и контрольно-измерительная аппаратура, а также программное обеспечение описаны в таблице 2.8.

Перечень стандартов, методик и условия проведения испытаний показаны в таблице 2.9.

Методы статистической обработки экспериментальных данных в среде Statgraphics Centurion XV описаны в таблице 2.10.

Таблица 2.1 – Показатели качества карданола Golden Cashew Company, Индия

Показатель	Норма
Цветность по Шкале Гарднера	8-11
Динамическая вязкость при 30°C, мПа·с	45-55
Плотность при 30°C, г/см ³	0,923-0,934
Йодное число, гI ₂ /100г, не менее	220

Таблица 2.2 – Показатели качества параформальдегида (марка А, ТУ 20.14.61-044-00203803-2021) производства Метафракс Кемикалс, Россия

Показатель	Норма
Внешний вид	Гранулы белого цвета
Массовая доля формальдегида, %	95,0-98,0
Остаток после прокаливании, %, не более	0,01
Массовая доля кислот (в пересчете на муравьиную кислоту), %, не более	0,03

Таблица 2.3 – Показатели качества этилендиамина, производства Nature Chemicals LTD, Китай

Показатель	Норма
Внешний вид	Бесцветная подвижная жидкость
Цвет по шкале Хазена, не более	10
Содержание основного вещества, %, не менее	99,5
Массовая доля воды, %, не более	0,5

Таблица 2.4 – Показатели качества диэтилентриамины, производства Nature Chemicals LTD, Китай

Показатель	Норма
Внешний вид	Бесцветная подвижная жидкость
Цвет по шкале Хазена, не более	10
Содержание основного вещества, %, не менее	99,5
Массовая доля воды, %, не более	0,5

Таблица 2.5 – Показатели качества изофорондиамины, производства Nature Chemicals LTD, Китай

Показатель	Норма
Внешний вид	Бесцветная подвижная жидкость
Цвет по шкале Хазена, не более	5
Содержание основного вещества, %, не менее	99,7
Массовая доля воды, %, не более	0,3

Таблица 2.6 – Показатели качества эпоксидно-диановой смолы YD-128, производства Kukdo Chemical Co, Ltd, Южная Корея

Показатель	Норма
EEW, г/экв	184-190
Динамическая вязкость при 25°C, мПа·с	11500-13500
Цветность по шкале Гарднера, не более	0,5
Плотность при 20°C, г/см ³	1,170
Массовая доля омыляемого хлора, % не более	0,05

Таблица 2.7 – Перечень материалов для изготовления композитов

Наименование	Нормативный документ	Характеристики	Назначение
Лущеный березовый шпон	ГОСТ 99-2016	Сорт = Е Ширина = 250,0 мм Длина = 250,0 мм Толщина = 1,5 мм	Получение ламель Армирующий элемент
Углеткань	-	Тип плетения = полотняное Плотность = 200 г/м ²	Получение органопластика
Стеклоткань	-	Тип плетения = полотняное Плотность = 200 г/м ²	
Арамидная ткань	-	Тип плетения = полотняное Плотность = 200 г/м ²	
Низкомолекулярный полиэтилен, листовой	ТУ 22.21.30-005.667001001-2019	Толщина листа = 3,0 мм Плотность = 979 кг/см ³ Предел текучести при растяжении = 24 МПа	Армирующий элемент
Высокомолекулярный полиэтилен, листовой	ТУ 22.21.30-005.667001001-2019	Толщина = 3,0 мм Плотность = 960 кг/см ³ Твердость по Шор D = 67	
Поликарбонат листовой, монолитный	ТУ 2246-003-81057157-2008	Толщина = 0,8 мм Плотность = 1215 кг/см ³	
Резина каландровая	ТУ 2527-011-88631265-2016	Толщина = 3,0 мм Плотность = 1037 кг/см ³ Температура вулканизации = 110-120 °С	
Титан листовой	ГОСТ 19807-91, марка ВТ1-0	Толщина = 0,9 мм Плотность = 4505 кг/см ³	

Таблица 2.8 – Перечень оборудование и контрольно-измерительной аппаратуры, программного обеспечения

Наименование	Характеристика	Назначение
Оборудование и контрольно-измерительная аппаратура		
Универсальная испытательная машина	Inspekt BlueTable 20kN, Hegewald & Peschke Mess- und Pruftechnik GmbH (Германия)	Механические испытания материалов, полимерной матрицы и композитов
Маятниковый копр	Копр маятниковый, КМ-30, по ГОСТ 10708, Точприбор (СССР)	
Адгезиметр механический	NOVOTEST АМЦ-1, НТЦ.ЭД.АЦ.000 ПС, №30052023/С-АКЗ, Новотест (Россия)	Определение адгезии полимерной матрицы от подложки
Твердомер по Шору	NOVOTEST ТШ-Ц тип Д, НТЦ.ЭД.ТШ-Ц.000 ПС, №2060730223 1559/R, Новотест (Россия)	Определение твердости полимерной матрицы
Тепломер	Lambda-Meter EP500e, прибор с изолированным нагревательным элементом, Lambda-Messtechnik GmbH (Германия)	Определение теплопроводности полимерной матрицы и композитов
Инфракрасный спектрофотометр	IR Prestige-21, с преобразованием Фурье, SHIMADZU (Япония)	Подтверждение протекания реакции Манниха
Дифференциально сканирующий калориметр	DSC 823e/700, MettlerToledo (Швейцария)	Определение температуры стеклования эпоксидной матрицы с карданолсодержащим основанием Манниха
Термогравиметрический анализатор	TGA/SDTA851e/SP1100, MettlerToledo (Швейцария)	Определение термических характеристик эпоксидной матрицы с карданолсодержащим основанием Манниха

Спектрометр ядерного магнитного резонанса	ЯМР-Фурье спектрометр AVANCE NEO (600 МГц/151 МГц для ^{13}C), Bruker BioSpin AG (Швейцария)	Определение структуры синтезированных оснований Манниха
Электронно-вычислительная машина	Центральный процессор: Intel Core i7-7700HQ, 2.8ГГц Видео процессор: GTX 1050Ti, 4.0 Гб Оперативно-запоминающее устройство: DDR 4, 16,0 Гб Тип системы: Windows 10, 64-разрядная операционная система, процессор x64	Статистическая обработка данных, проведение вычислительных экспериментов, построение графических зависимостей, обработка цифровых изображений
Плазменная установка	Воздушная высокочастотная установка емкостного разряда, плазмы пониженного давления, энергия ионов 50-100 эВ, разрядная мощность 1,5-2,0 кВт, ООО «ПЛАЗМА-ВСТ» (Казань, Россия)	Модификация поверхности полиэтилена
Программное обеспечение		
Microsoft Excel 2013	Microsoft Office (MSO) 15.0.5589.1000, 64-разрядная версия	Построение графических зависимостей, вычислительные эксперименты
LabMaster-Basic	Управляющая программа, v.2.0.6.12 (база данных v.2.0.6), 32-разрядная версия	Управление работой универсальной испытательной машины; обработка результатов механических испытаний материалов, полимерной матрицы и композитов

EP500 - Multilingual	Управляющая программа, v.6.28M, 32-разрядная версия	Управление работой тепломера, обработка результатов измерений теплопроводности материалов; полимерной матрицы и композитов
Statgraphics Centurion XV	v.15.1.02, 64-разрядная версия	Статистическая обработка данных, построение графических зависимостей, вычислительные эксперименты
Adobe Photoshop 2022	v.24.7.2., 64-разрядная версия	Цифровая обработка изображений
MestReNova	v.6.0.2-5475, 64-разрядная версия	Обработка результатов спектроскопии
IRSolution	v.1.3, 32-разрядная версия	
STARe	v.16.20c, 64-разрядная версия	Обработка результатов термического и калориметрического анализа
VSCode	v.1.97.2, 64-разрядная версия Commit: e54c774e0add60467559eb0d1e229c6452cf8447 Electron: 32.2.7 ElectronBuildId: 10982180 Chromium: 128.0.6613.186 Node.js: 20.18.1	Написание кода для проведения вычислительного эксперимента
Python	v.3.13.2, 64-разрядная версия	

Таблица 2.9 – Перечень стандартов, методик и условия проведения испытаний

Наименование	Условия	Назначение
ТУ 20.59.59-1686-55778270-2018 с изм.1 «Отвердители эпоксидных смол марок «Кардамин»	Согласно пунктам 5.1-5.5	Характеристика синтезированных оснований Манниха
ГОСТ Р 57779 «Смолы фенольные. Определение времени гелеобразования на полимеризационной плитке»	Метод В	
ГОСТ Р 55135 «Пластмассы. Дифференциально сканирующая калориметрия (ДСК) Часть 2. Определение температуры стеклования»	Скорость нагрева = 20 °С/мин	Определение температуры стеклования эпоксидной матрицы с карданолсодержащим основанием Манниха
ГОСТ 9621 «Древесина слоистая клееная», п. 3.2	Определение плотности на образцах размером: ДхШхВ = 245,0х245,0х0,8-40,0 мм Количество образцов = 2 шт	Определение физических свойств материалов, полимерной матрицы и композитов
ГОСТ 3916.1 «Теплоизоляция. Определение термического сопротивления и соответствующих характеристик при стационарном тепловом режиме»	Определение теплопроводности на образцах размером: ДхШхВ = 245,0х245,0х0,8-40,0 мм Количество образцов = 2шт	
ГОСТ 4650 «Пластмассы. Методы определения водопоглощения»	24 часа, при 23±2°С ДхШхВ = 50х50х5-20 мм Количество образцов = 5 шт	
ГОСТ 24621 «Пластмассы и эбонит. Определение твердости при вдавливании с помощью дюрометра (твердость по Шору)»	Твердомер по Шору NOVOTEST ТШ-Ц тип D №2060830223 1559/R ДхШхВ = 100,0х100,0 мм Количество образцов = 5 шт	

ГОСТ 27325 «Детали и изделия из древесины и древесных материалов. Метод определения адгезии лакокрасочных покрытий»	Адгезиметр механический NOVOTEST АМЦ-1, грибок №2 ДхШхВ = 245,0х245,0х0,8-40,0 мм Количество образцов = 5 шт	
ГОСТ 4651 «Пластмассы. Метод испытания на сжатие»	ДхШхВ = 10,0х10,0х20,0 мм Скорость нагружения = 10 мм/мин Количество образцов = 5 шт для каждой оси и плоскости симметрии	Определение механических свойств материалов, полимерной матрицы и композитов
ГОСТ Р 56785 «Композиты полимерные. Метод испытания на растяжение плоских образцов»	ДхШхВ = 200,0х20,0х10,0 мм Скорость нагружения = 10 мм/мин Количество образцов = 5 шт для каждой оси и плоскости симметрии	
ГОСТ Р 56805 «Композиты полимерные. Методы определения механических характеристик при изгибе»	Метод А ДхШхВ = 120,0х20,0х0,8-40,0 мм Пролет между опорами = 60,0-100,0 мм Радиусы закругления пуансона и краев опор = 5 мм Скорость нагружения = 10 мм/мин Количество образцов = 5 шт для каждой оси и плоскости симметрии	
ГОСТ 56799 «Композиты полимерные. Метод определения механических характеристик при сдвиге на образцах с V-образными надрезами»	ДхШхВ = 76,0х20,0х2,0-4,0 мм Скорость нагружения = 10 мм/мин Количество образцов = 5 шт для каждой оси и плоскости симметрии	
ГОСТ 4647 «Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Шарпи»	ДхШхВ = 120,0х15,0х10,0 мм Образцы без надреза Удар в ребро Количество образцов = 5 шт для каждой оси и плоскости симметрии	

Таблица 2.10 – Перечень методов обработки данных

Наименование	Математическая (символьная) запись	Назначение	Инструмент в Statgraphics Centurion XV
Ввод данных	$X = \{X_1, X_2, X_3, \dots, X_i\}$ $Y = \{Y_1, Y_2, Y_3, \dots, Y_i\}$	Ввод исходных данных для анализа	File → Open → Data File
Перенормировка данных	$x_i = \frac{X_i - X_{min}}{X_{max} - X_{min}} \quad y_i = \frac{Y_i - Y_{min}}{Y_{max} - Y_{min}}$	Приведение данных к единому масштабу (например, [0, 1]) для устранения влияния разницы в единицах измерения	Relate → Transformations → Rescale Data
Описательная статистика	$\bar{x}, \bar{y}, \sigma, Mediana, Min, Max$	Определение основных характеристик данных: среднее, медиана, стандартное отклонение, минимум и максимум	Describe → Numeric Data → One-Variable Analysis
Корреляционный анализ	$r = \frac{\sum (x_i - \bar{x}) \times (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \times \sum (y_i - \bar{y})^2}}$	Оценка силы и направления линейной связи между двумя переменными.	Relate → Correlation Analysis → Pearson/Spearman Correlation
Регрессионный анализ	$y_i = \beta_0 + \beta_i x_i + \varepsilon$	Моделирование зависимости одной переменной от другой (или нескольких переменных)	Relate → Multiple Regression
Оптимизация поверхности отклика	$Maximize/Minimize = f(y_1, y_2, y_3, \dots, y_i)$	Оптимизация нескольких выходных параметров одновременно с учетом ограничений и целевых значений	Optimize → Multiple Response Optimization
Симплекс-решетчатое планирование	$y_i = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \dots + \beta_i x_i$ $+ \sum_{k < j} \beta_{kj} x_k x_j$	Построение плана эксперимента для смесей, где сумма компонентов равна ($x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_i = 1$).	Special → Mixture Designs → Simplex-Lattice Design
Вывод результатов	-	Вывод результатов	Edit → Copy Graph/Report File → Save Project

Глава 3.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ С КАРДАНОЛСОДЕРЖАЩИМ ОСНОВАНИЕМ МАННИХА

3.1 Получение и свойства эпоксидных связующих для древесно-композиционных материалов на основе карданолсодержащих оснований Манниха

3.1.1 Синтез и свойства карданолсодержащих оснований Манниха

На основании проведенного литературного обзора, приведенного в разделе 1.2.2 первой главы настоящей работы, для синтеза карданолсодержащих оснований Манниха были использованы следующие сырьевые компоненты: карданол, формальдегид (в виде 96,0-98,0% параформальдегида) этилендиамин, диэтилентриамин и изофорондиамин.

Типичное мольное соотношение карданол:формальдегид:амин (К:Ф:А), используемое для синтеза фенолкаминов составляет 1:1-3:1-3, что обусловлено функциональностью бензольного кольца молекулы карданола, причем мольное соотношение формальдегид:амин обычно составляет 1,0-1,05:1,0.

Для достижения одной из задач настоящего исследования – получение фенолкамина с заданными показателями (Таблица 3.1) – мольное соотношение К:Ф:А варьировалось следующим образом – 1:1:1, 1:2:2 и 1:3:3 (Таблица 3.2) [15].

Таблица 3.1 – Свойства полученных фенолкаминов

Показатель	Проектируемая норма
Внешний вид	Однородная прозрачная жидкость без механических включений
Динамическая вязкость, мПа•с при 25°C	2000-3000
Аминное число, мгКОН/г	350-400
Массовая доля воды, %, не более	2,0
Свободный карданол, %, не более	10,0
Гарантийный срок хранения, при 23±2°C, год, не менее	1,0

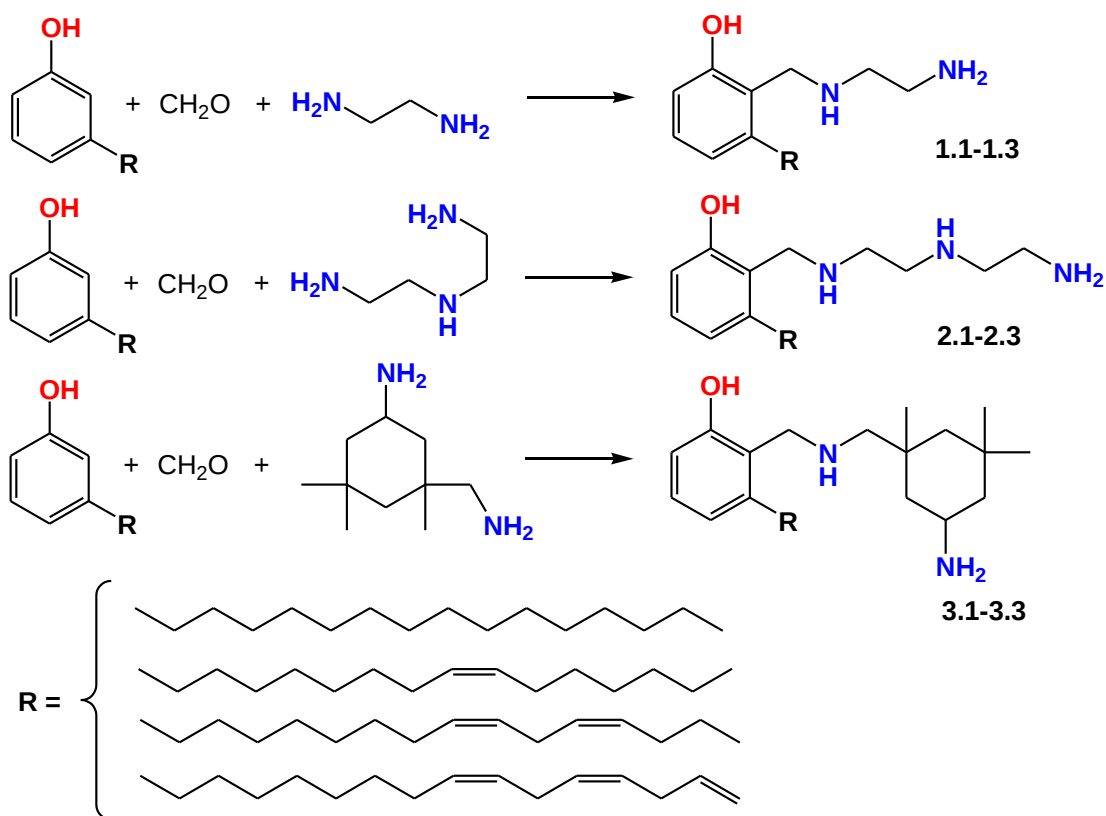


Рисунок 3.1 – Общая схема синтеза фенолкаминов 1.1-3.3

Синтез фенолкаминов 1.1-3.3 проводили по общей схеме, изображенной на рисунке 3.1, в четырехгорлой колбе, снабженной верхнеприводной мешалкой, термометром и теплообменником (способным работать как в «прямом», так и в «обратном» режимах), вакуумметром и водокольцевым вакуумным насосом.

Синтез проводили по общей методике, состоящей из четырех стадий:

Первая стадия (загрузка): при включенной мешалке и теплообменнике, работающем в «обратном» режиме в реактор, последовательно загружают карданол, амин, затем содержимое реактора разогревают до 70-80°C.

Вторая стадия (дозировка параформа): при теплообменнике, работающем в «обратном» режиме в разогретую реакционную массу порционно вносят параформ, в течение 120 минут, чтобы температура реакционной массы не превышала 90-100°C.

Третья стадия (конденсация): после загрузки всего количества параформа реакционную массу выдерживают, с теплообменником работающем в «обратном» режиме, при температуре 110-115°C в течение 60 минут.

Четвертая стадия (сушка): после завершения конденсации теплообменник переводят в «прямой» режим и начинают стадию вакуумной сушки (0,1-15 кПа) до температуры 85-115°C. После достижения указанной температуры продукт охлаждают до 20-25°C и сливают в тару хранения готового продукта (стеклянная колба с притертой крышкой).

Готовый продукт хранят герметично закрытым в таре из темного стекла при температуре 20-25°C и относительной влажности воздуха 65%. Свойства полученных фенолкаминов 1.1-3.3 представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Свойства полученных фенолкаминов 1.1-3.3

Феналк амин	Мольное соотнош-е К:Ф:А	Внешн. вид	Динамич. вязкость, мПа·с	Аминное число, мгКОН/г	Массовая доля воды, %	Свобод ный кардан ол, %	Срок хране ния
1.1	1:1:1	соотв.	801 при 25°C	206	0,8	19,9	≤1 месяц
1.2	1: 2: 2	соотв.	2431 при 25°C	371	0,8	6,2	≥1 года
1.3	1: 3: 3	соотв.	3301 при 25°C	430	1,0	2,1	≥1 года
2.1	1:1:1	соотв.	323 при 25°C	264	0,8	18,8	≤1 месяц
2.2	1: 2: 2	соотв.	701 при 25°C	447	0,9	7,1	≥1 года
2.3	1: 3: 3	соотв.	1800 при 25°C	532	0,8	3,3	≥1 года
3.1	1:1:1	соотв.	359 при 50°C	229	0,1	19,3	≥1 года
3.2	1: 2: 2	соотв.	2501 при 50°C	320	0,1	6,7	≥1 года
3.3	1: 3: 3	соотв.	5445 при 50°C	367	0,3	2,8	≥1 года

Стоит отметить, что феналкамины 1.1 и 2.1 при длительном хранении (более одного месяца) теряют прозрачность, что может быть связано с термодинамической несовместимостью компонентов входящих в их состав.

Можно предположить, что большие значения показателя «динамическая вязкость» феналкаминов 3.1-3.3 в сравнении с феналкаминами 1.1-2.3 связаны с тем, что изофорондиамин имеет циклическое строение, которое в сравнении с линейным строением этилендиамина и диэтилентриамин придает молекуле феналкамина большую жесткость и влияет на пространственную конфигурацию молекулы феналкамина.

Различие в показателе «Динамическая вязкость» между феналкаминами 1.1-1.3, 2.1-2.3 и 3.1-3.3 может быть связано с типом и длиной используемого амина (линейные: этилендиамин и диэтилентриамин; циклоалифатический: изофорондиамин).

В результате проделанной работы установлено, что феналкамины 1.1, 2.1 и 3.1 соответствуют предъявляемым требованиям на 33%, 33% и 83% соответственно; феналкамины 1.2, 2.2 и 3.2 соответствуют предъявляемым требованиям на 100%, 83% и 67% соответственно; феналкамины 1.3, 2.3 и 3.3 соответствуют предъявляемым требованиям на 67%, 67% и 83% соответственно.

На основании вышеизложенного было решено дальнейшее исследование проводить с феналкаминами 1.2, 2.2 и 3.1.

Для выбранных феналкаминов 1.2, 2.2 и 3.1 были записаны ИК спектры в диапазоне $400-4000\text{ см}^{-1}$ (Рисунок 3.2, 3.3 и 3.4). В полученных ИК-спектрах, можно выделить общие характеристические полосы поглощения (Таблица 3.3). Анализ характеристических полос поглощения позволяет утверждать о протекании реакции Манниха и образовании феналкаминов.

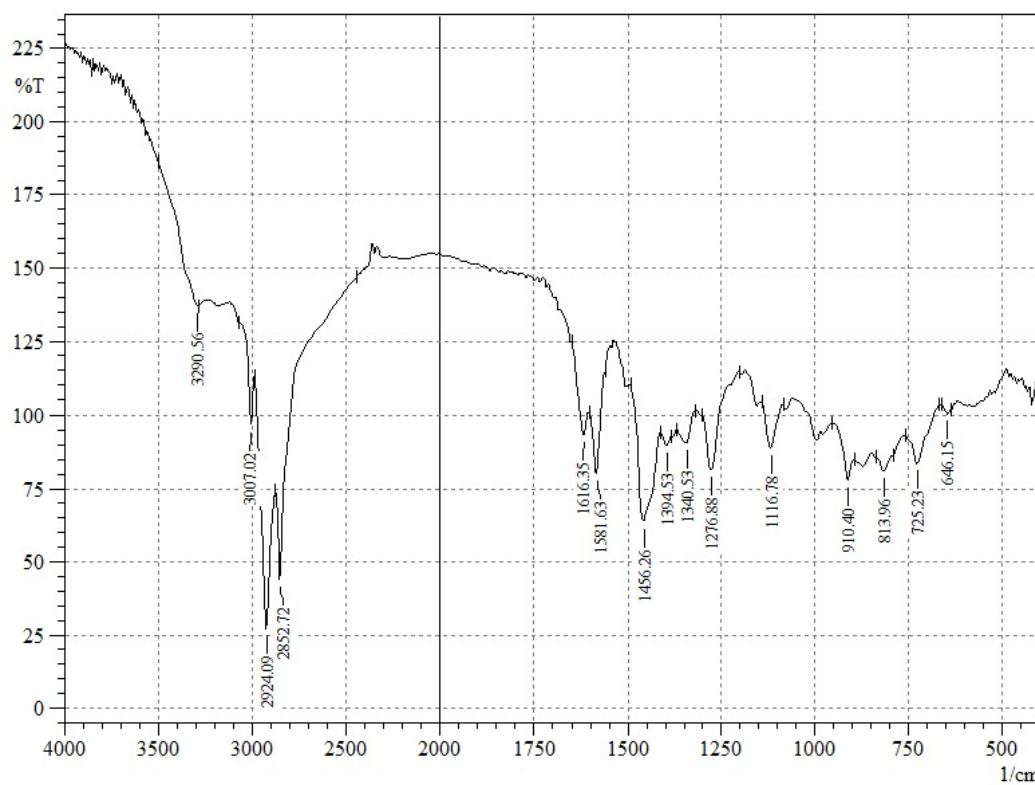


Рисунок 3.2 – ИК спектр феналкамина 1.2 в діапазоні $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$

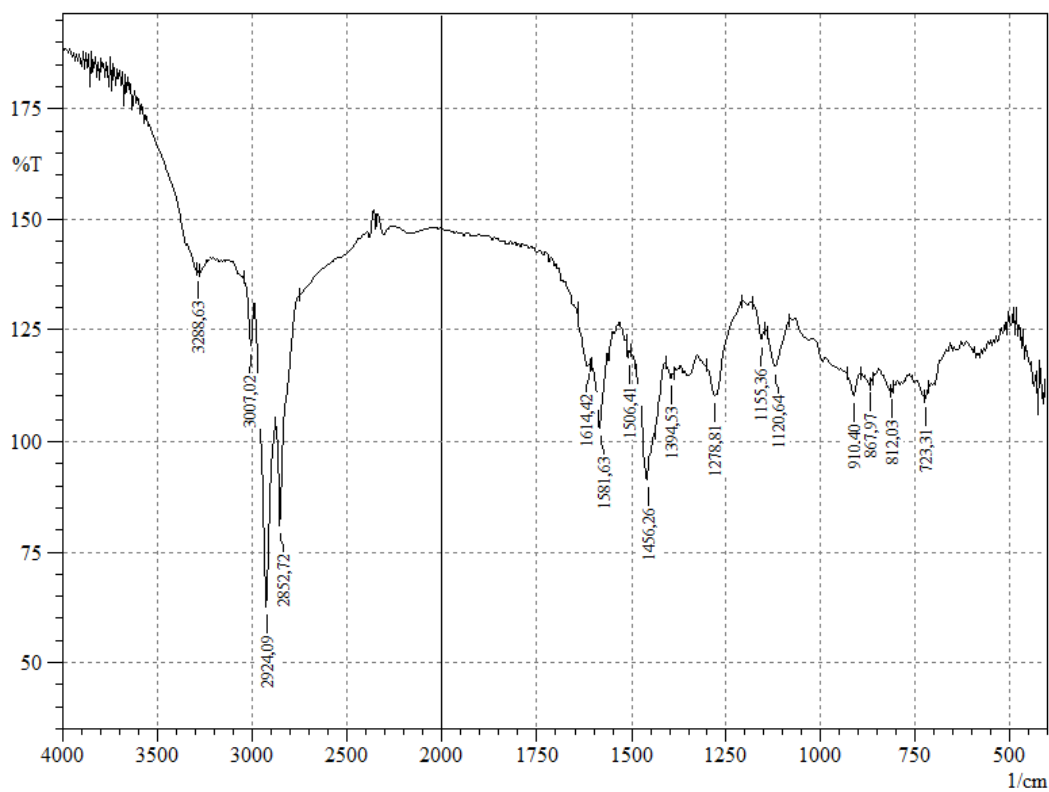


Рисунок 3.3 – ИК спектр феналкамина 2.2 в діапазоні $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$

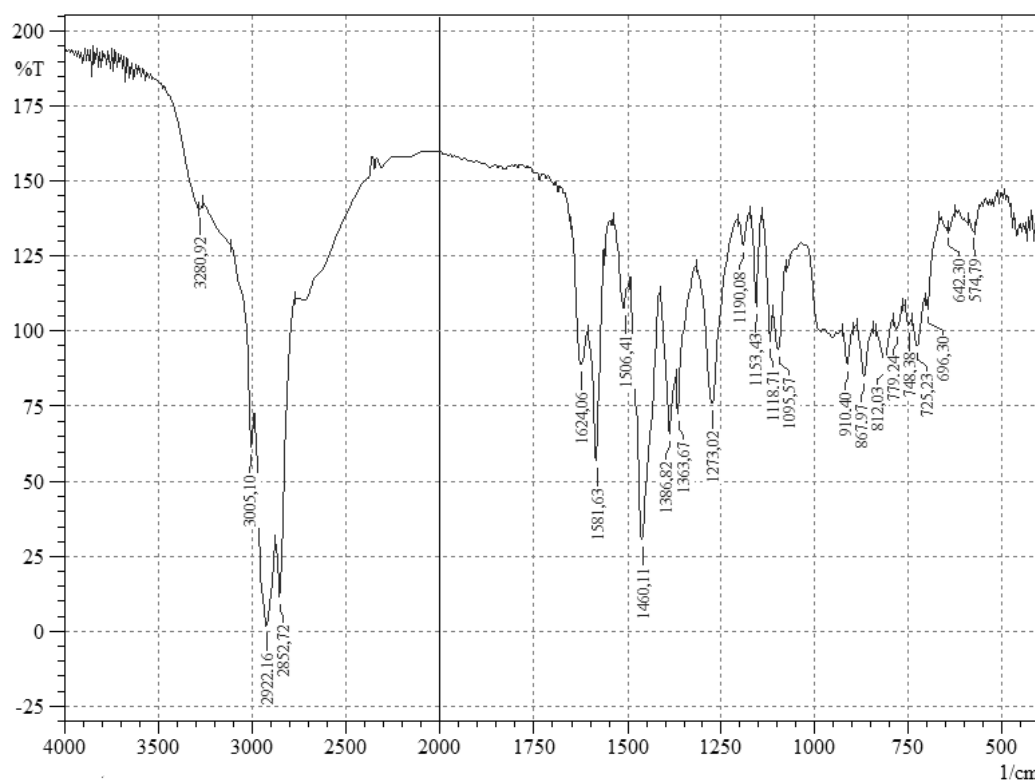


Рисунок 3.4 – ИК спектр феналкамина 3.1 в диапазоне 400-4000 см⁻¹

Таблица 3.3 – Характеристические полосы поглощения феналкаминов 1.2, 2.2 и 3.1

Положение пика, см ⁻¹	Группа
3283-3297	вал. колебания -ОН групп
3000-3014	вал. колебания =C-H в алк(-ен)ильном заместителе
2917-2931	вал. асим. колебания -CH ₂ - групп
2845-2859	вал. сим. колебания -CH ₂ - групп
1609-1623	вал. колебания ароматического кольца
1574-1588	вал. колебания -NH _x - групп
1449-1463	деф. колебания ароматического кольца
1387-1401	вал. колебания -N-C- групп
1333-1347	деф. колебания C-H
1269-1283	деф. колебания -ОН групп
1109-1123	вал. колебания -N-C- групп
903-917	CH неплоское колебание, концевая HRC=CH ₂
806-820	деф. колебания -NH _x - групп
718-732	маят. колебания -CH ₂ - групп в алк(-ен)ильном заместителе
639-653	колебания углеродного скелета в алканах

Для феналкамина 3.1 в сравнении с карданолом были записаны ЯМР ^1H спектры (Рисунок 3.5).

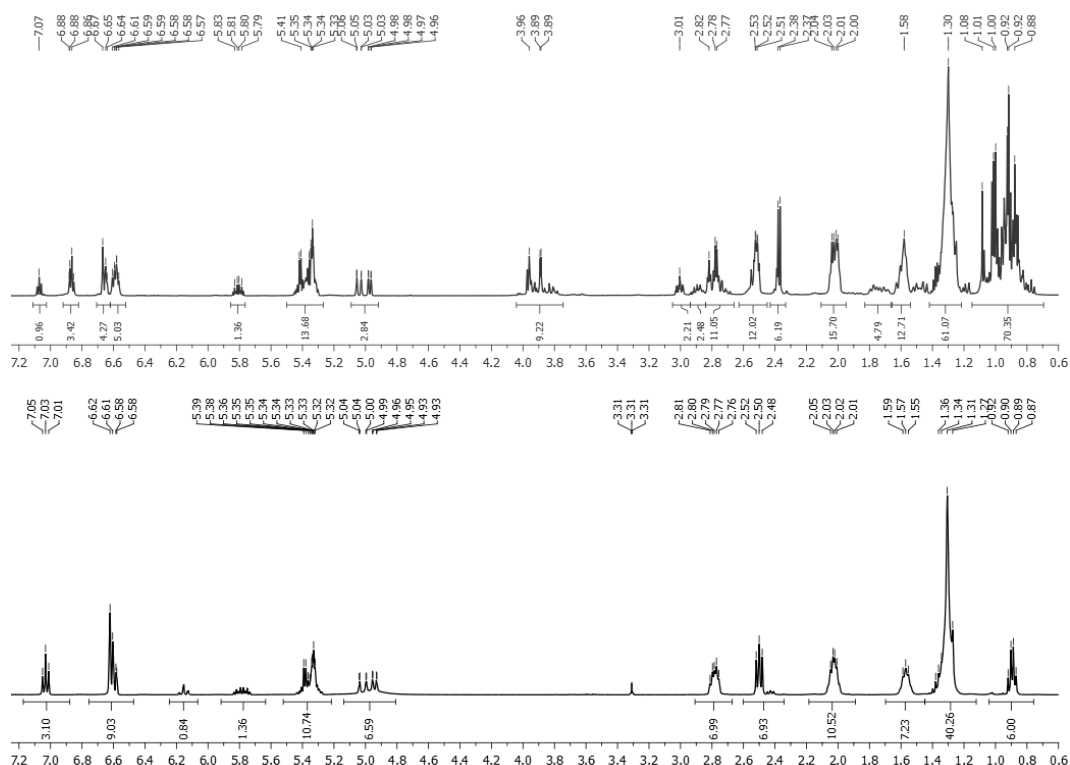


Рисунок 3.5 – ЯМР ^1H спектр феналкамина 3.1 (верхний), и карданола (нижний)

Анализ спектров ЯМР ^1H , записанных для образца феналкамин 3.1 и карданола, показывает, что в результате реакции карданола с изофорондиамином образуется сложная смесь продуктов. Поскольку в протонных спектрах в области ароматических сигналов наблюдается значительное изменение, можно с уверенностью констатировать, что реакция прошла с замещением протонов по нескольким положениям ароматического кольца. В сильном поле в области сигналов алифатических протонов и связанных с ними углеродов также наблюдаются изменения, обусловленные появлением изофоронового фрагмента – интенсивные мультиплеты метиленовых, метильных групп в спектре ЯМР ^1H .

Для феналкамина 1.2 в сравнении с карданолом были записаны ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C спектры (Рисунок 3.6, 3.7).

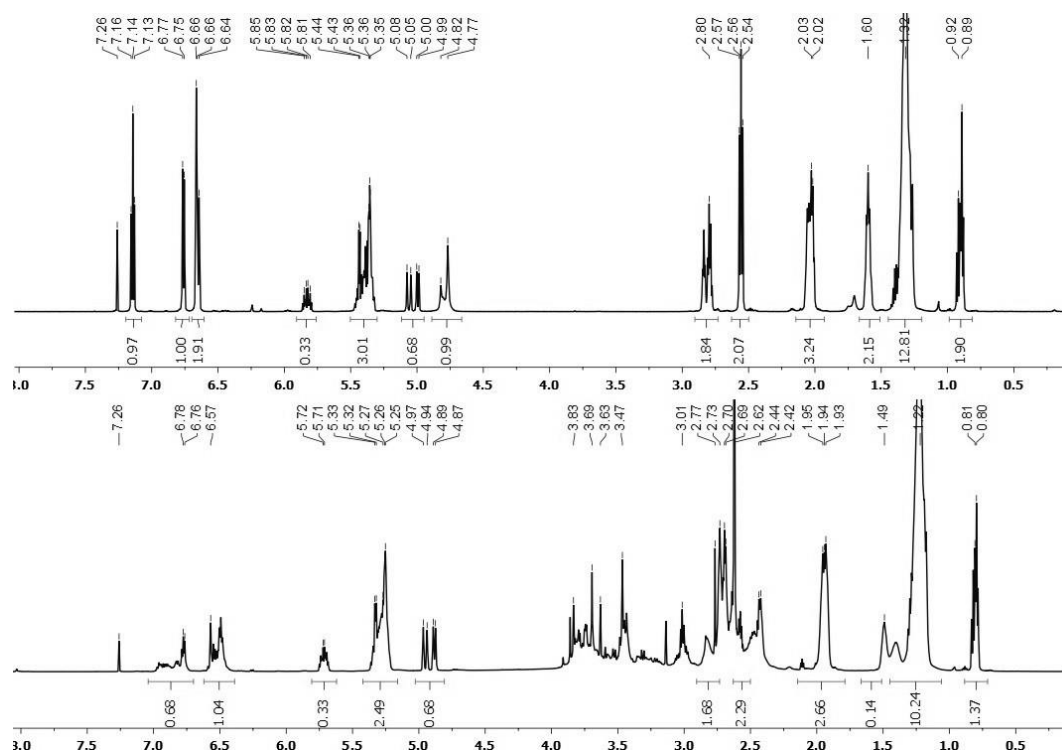


Рисунок 3.6 – ЯМР ^1H спектр феналкамина 1 (нижний), и карданола (верхний)

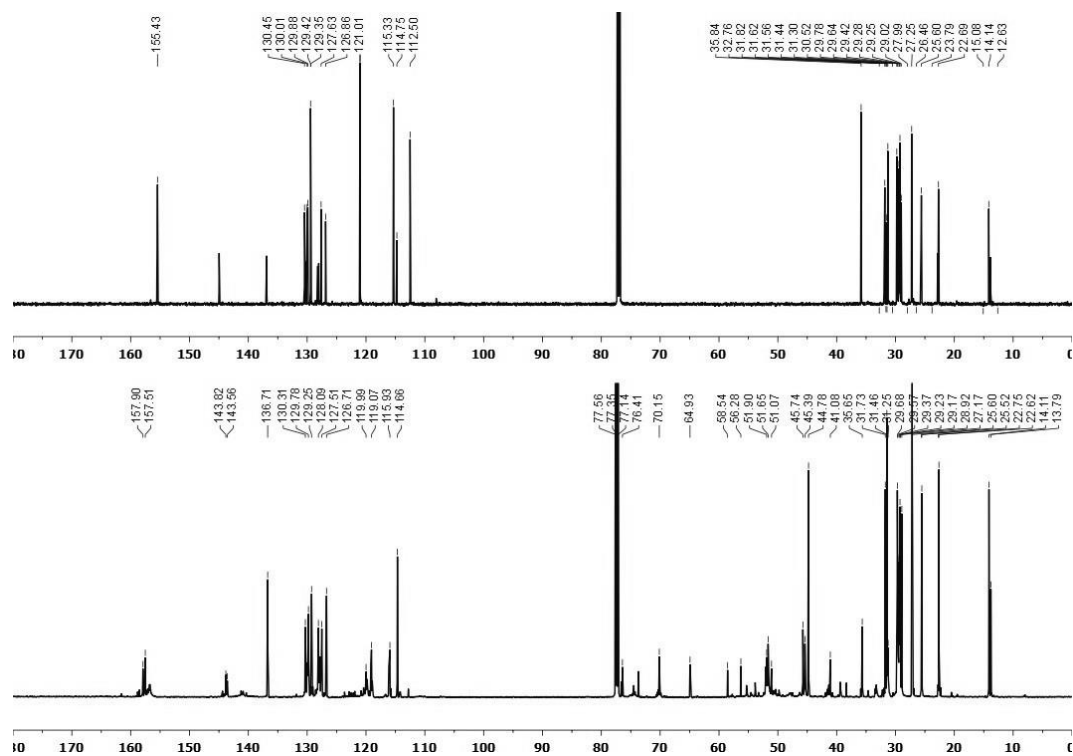


Рисунок 3.7 – ЯМР ^{13}C спектр феналкамина 1.2 (нижний), и карданола (верхний)

По результатам зарегистрированных спектров ЯМР ^1H , ^{13}C можно однозначно утверждать о присоединении этилендиаминового фрагмента к молекуле карданола. Так, в спектре ЯМР ^1H по сравнению с исходным спектром карданола в области 3,83-2,42 м.д. зарегистрированы сигналы NCH_2 метиленовых протонов. Причем, анализ интегральной интенсивности указывает на присоединение двух фрагментов $-\text{CH}_2-\text{NH}(\text{CH}_2)-\text{NH}-$ к одной молекуле карданола: в области ароматических колебаний наблюдается только два ароматических протона, тогда как в сильном поле суммарно дополнительно наблюдаются 12 метиленовых протонов (Рисунок 3.6).

В спектре ЯМР ^{13}C (сигналы CH и CH_3 направлены вниз, сигналы C и CH_2 – вверх) по сравнению с исходным спектром карданола в области 76-41 м.д. также наблюдаются сигналы углеродов метиленовых групп (Рисунок 3.7).

Однозначно определить структуру синтезированных феналкаминов 1.2, 2.2 и 3.1 не представляется возможным по причине образования нескольких продуктов в результате синтеза, в том числе и возможных дополнительных продуктов олигомеризации, но можно предположить, что синтезированные феналкамины 1.2, 2.2 и 3.1 имеют следующие структуры (Рисунок 3.8).

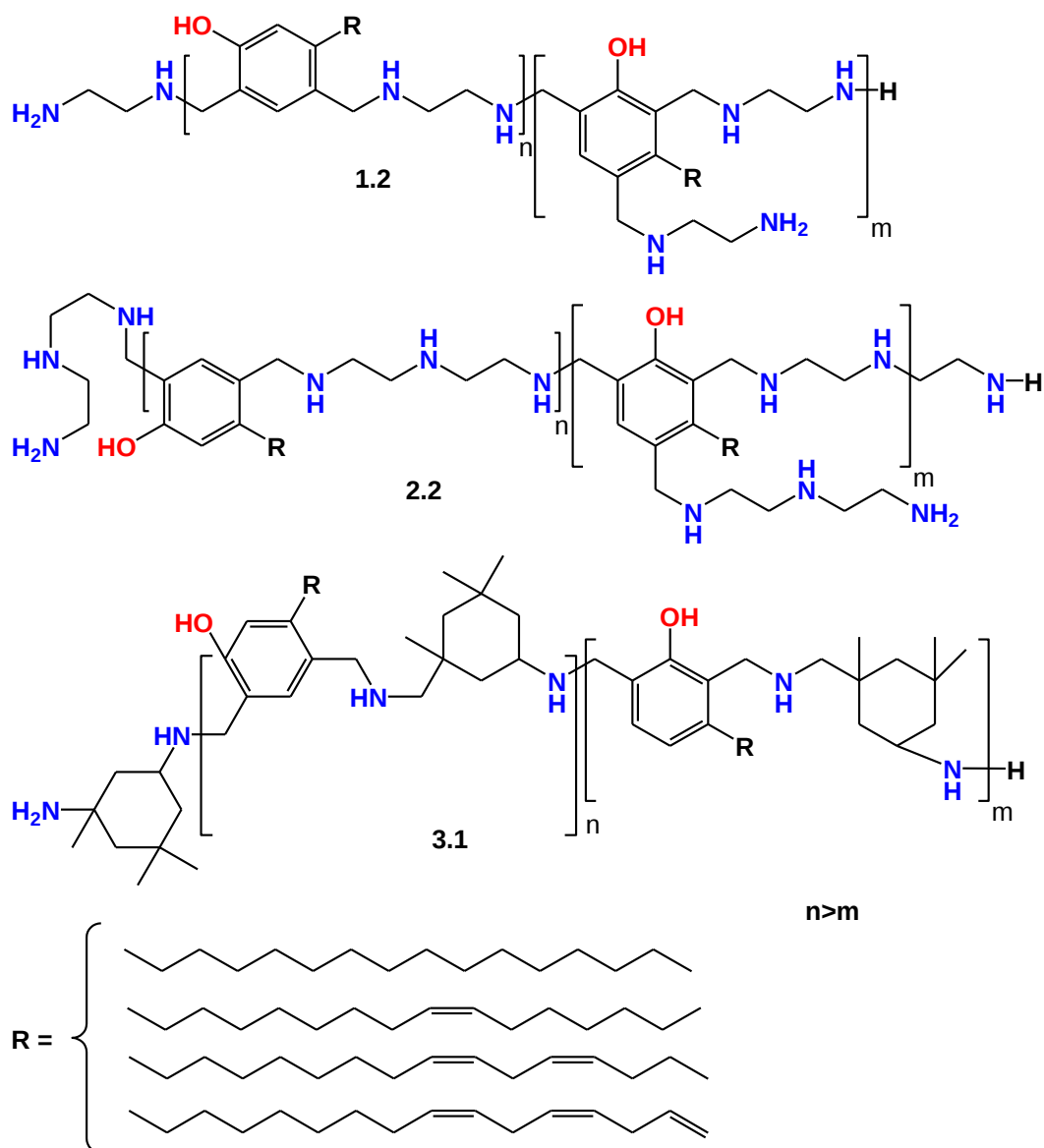


Рисунок 3.8 – предполагаемые структуры фенолкаминов 1.2, 2.2 и 3.1

3.1.2 Исследование свойств эпоксидно-диановых связующих с карданолсодержащими основаниями Манниха

Для изучения свойств эпоксидно-диановых связующих С-1, С-2 и С-3 и дальнейшего выбора режима их совместной переработки с древесным материалом были приготовлены смеси эпоксидно-диановой смолы YD-128 с полученными фенолкаминами 1.2, 2.2, 3.1 (Таблица 3.4). Для связующих С-1, С-2 и С-3 был найден показатель «плотность при 25°C», который составил 1015 кг/м³, 1023 кг/м³ и 1009 кг/м³ соответственно [49].

Соотношение массовых частей YD-128:феналкамин (А:Б) выбиралось исходя из соотношения К:Ф:А, показателя «Аминное число» в готовом продукте (Таблица 3.2) и предполагаемой структурой феналкаминов (Рисунок 3.8).

Таблица 3.4 – Свойства эпоксидно-диановых связующих

Температура, °С	Связующее С-1 А:Б, 100:50 м.ч.		Связующее С-2 А:Б, 100:40 м.ч.		Связующее С-3 А:Б, 100:80 м.ч.	
	Время гелеобра зования, мин	Динамич. вязкость, мПа·с	Время гелеобра зования, мин	Динамич. вязкость, мПа·с	Время гелеобра зования, мин	Динамич. вязкость, мПа·с
20	180	8860	173	4769	633	9538
25	120	5016	117	2700	360	5400
30	91*	2812	88*	1514	240*	3027
35	73*	1963	70*	1057	200*	2113
40	58*	1559	56*	839	170*	1678
50	40	792	38	426	120	853
65	20*	726	18*	391	60*	782
75	11	643	10	346	50	692
100	3,1	265*	3	143*	10	285*
125	1,5	169*	1,4	91*	9	182*
150	0,5	116*	0,5	62*	5	125*

Примечание: * — данные получены аппроксимацией полученных значений, $R^2 = 0,90-0,99$.

Можно предположить, что показатель «Время гелеобразования» для связующего С-3 больше, чем для связующих С-1 и С-2, по причине того, что феналкамин 3.1 обладает меньшим количеством первичных аминогрупп или таковые, отсутствуют совсем.

В результате проведенного исследования было определено, что предпочтительной температурой совместной переработки древесного материала и связующих С-1, С-2 и С-3 является температура 100-125°С для С-1 и С-2 и 125-150°С для С-3.

3.1.3 Изготовление и свойства образцов трехслойной березовой фанеры с эпоксидно-диановыми карданолсодержащими связующими

Образцы трехслойной березовой фанеры изготавливались методом прямого прессования в несколько этапов:

- 1) приготовление эпоксидно-дианового карданолсодержащего связующего;
- 2) нанесение связующего шпателем на листы шпона с двух сторон, расход 200 г/м²;
- 3) формирование пресс-пакета из листов шпона с нанесенным связующим;
- 4) пьезо-термическая обработка полученного пресс-пакета с получением заготовки;
- 5) охлаждение полученной заготовки в прессе до температуры 20-25°C;
- 6) извлечение охлажденных заготовок из пресса и кондиционирование при температуре 20-25°C и относительной влажности воздуха 65±5 в течение 7 суток.

Пьезо-термическая обработка пресс-пакетов осуществлялась согласно условиям, представленным в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Условия пьезо-термической обработки пресс-пакетов трехслойной березовой фанеры

Показатель	Связующее		
	С-1	С-2	С-3
Расход связующего, г/м ²	200		
Давление прессования, МПа	2,0		
Температура прессования, °C	120-125		
Время прессования, мин	9	20	

В таблице 3.6 приведены пределы прочности при скалывании по клеевому слою образцов трехслойной березовой фанеры со связующими С-1, С-2 и С-3.

Таблица 3.6 – Предел прочности при скалывании по клеевому слою
трехслойной березовой фанеры

Показатель	Сухие образцы			Образцы с ТВО ¹			Образцы с ТВО ²		
	С-1	С-2	С-3	С-1	С-2	С-3	С-1	С-2	С-3
Предел прочности при скалывании по клеевому слою, МПа	5,1	4,9	2,9	2,4	2,3	Образцы разрушились	2,1	2,0	Образцы разрушились
Когезионное разрушение древесины, %	65	60	10	70	65		55	50	

Примечание: ¹ — температурно-влажностная обработка дистиллированной водой при 100°С в течение 1 часа с последующим охлаждением в дистиллированной воде температурой (20±3)°С в течение не менее 1 ч; ² — температурно-влажностная обработка дистиллированной водой при 100°С в течение 6 часов с последующим охлаждением в дистиллированной воде температурой (20±3)°С в течение не менее 1 ч.

Анализ полученных результатов (Таблица 3.6) показал невозможность изготовления древесно-композиционного материала с повышенными эксплуатационными характеристиками на основе связующего С-3, так как образцы фанеры разрушились при температурно-влажностной обработке.

Образцы фанеры, полученные с использованием связующих С-1 и С-2, показали высокие значения предела прочности при скалывании по клеевому слою (превышение составило ≈200% от нормы для фанеры с использованием фенолформальдегидных смол). Стоит отметить высокие значения когезионного разрушения древесины при использовании связующего С-1 и С-2 (≈ 60%), при этом разрушение большинства образцов при испытании на скалывание происходило не по клеевому слою, а по древесине.

Прочностные характеристики трехслойной фанеры на связующем С-1 превосходят прочностные характеристики трехслойной фанеры на связующем С-2 $\approx 3,9-9,1\%$.

Учитывая полученные результаты прочностных характеристик образцов трехслойной березовой фанеры с использованием связующих С-1, С-2 и С-3 (Таблица 3.6), результаты синтеза фенолкаминов (Таблица 3.2), а также тот факт, что процесс вакуумной сушки протекает в более «мягких» условиях, за счет температуры кипения этилендиамина (117-119°C при 101,3 кПа) для дальнейшего исследования был выбран фенолкамин 1.2 и, соответственно, связующее С-1.

3.1.4 Определение амин-протон эквивалентного веса

ЭДА-карданолсодержащего основания Манниха

Одним из важных параметров аминных отвердителей эпоксидных смол является амин-протон эквивалентный вес (АНЕВ, г/экв), который позволяет рассчитать стехиометрическое соотношение ЭС:аминный отвердитель (Формула 3.1).

$$X = \frac{100 \times \text{АНЕВ}}{\text{ЕЕВ}} \quad (3.1),$$

где X – масса аминного отвердителя, грамм, требующаяся для отверждения 100 грамм эпоксидной смолы;

АНЕВ – амин-протон эквивалентный вес аминного отвердителя, г/экв;

ЕЕВ – эпоксидный эквивалентный вес эпоксидной смолы, взятой для отверждения, г/экв.

Существуют различные подходы и методы для определения амин-протон-эквивалентного веса отвердителя [75, 85, 89, 90, 130]. Основной подход базируется на знании структурной формулы используемого аминного отвердителя и реализуется по формуле 3.2:

$$\text{АНЕВ} = \frac{M}{n} \quad (3.2),$$

где M – молекулярная масса отвердителя, г/моль;

n – количество протонов, находящихся при первичных, вторичных аминогруппах отвердителя.

В отсутствие достоверной информации о строении синтезированного фенолкамина 1.2 было решено использовать подход, опирающийся на определение температуры стеклования отвержденной композиции, методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Суть метода заключается в измерении изменения теплового потока, как функции температуры, а характеристическую температуру стеклования определяют по полученной кривой, скорость нагрева – $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. За температуру стеклования отвержденной смеси №1-7 ($T_{\text{ср.мг}}$) принималось усредненное значение ($T_{\text{мгi}}$) найденное для трех отвержденных образцов одинакового состава.

Расчет стехиометрического соотношения для смесей №1-7 определяли по формуле 3.1, исходя из предполагаемой структуры синтезированного фенолкамина 1.2 (Рисунок 3.8). Согласно предложенной структуре (Рисунок 3.8, Формула 3.2) амин-протон эквивалентный вес фенолкамина 1.2 составляет ≈ 91 г/экв.

Для нахождения амин-протон эквивалентного веса фенолкамина 1.2, были приготовлены смеси №1-7 эпоксидно-диановой смолы (YD-128, EEW = 184-190 г/экв) с исследуемым фенолкамином, количество фенолкамина для каждой смеси было рассчитано в соответствии с формулой 3.1 и предполагаемым амин-протон эквивалентным весом фенолкамина ≈ 91 г/экв. Для получения объективных результатов, приготовленные смеси охватывают диапазон амин-протон эквивалентного веса от 70 до 100 г/экв (Таблица 3.7).

Полученные смеси №1-7 были залиты в кубические формы объемом 5 см^3 , которые затем были отверждены при 20°C в течение 24 часов и относительной влажности воздуха $65\pm 5\%$. Затем полученные образцы кондиционировались в течение 30 дней при температуре $20\text{-}25^{\circ}\text{C}$ и относительной влажности воздуха $65\pm 5\%$.

Далее для полученных образцов были найдены температуры стеклования, результаты представлены в таблице 3.7 и на рисунке 3.9.

Таблица 3.7 – Зависимость температуры стеклования отвержденной смеси
№ 1-7 от ее состава

№ смеси	АНЕВ, г/экв	Состав, м.ч. А:Б	T _{mg 1} , °C	T _{mg 2} , °C	T _{mg 3} , °C	T _{ср. mg} , °C
1	70	100:37,4	52,98	52,69	52,77	52,81
2	75	100:40,1	54,41	54,09	54,24	54,25
3	80	100:42,8	54,77	54,49	54,73	54,66
4	85	100:45,5	55,49	55,25	55,39	55,38
5	90	100:48,1	57,19	56,81	56,79	56,93
6	95	100:50,8	56,72	56,63	56,92	56,76
7	100	100:53,5	55,96	55,77	56,14	55,96

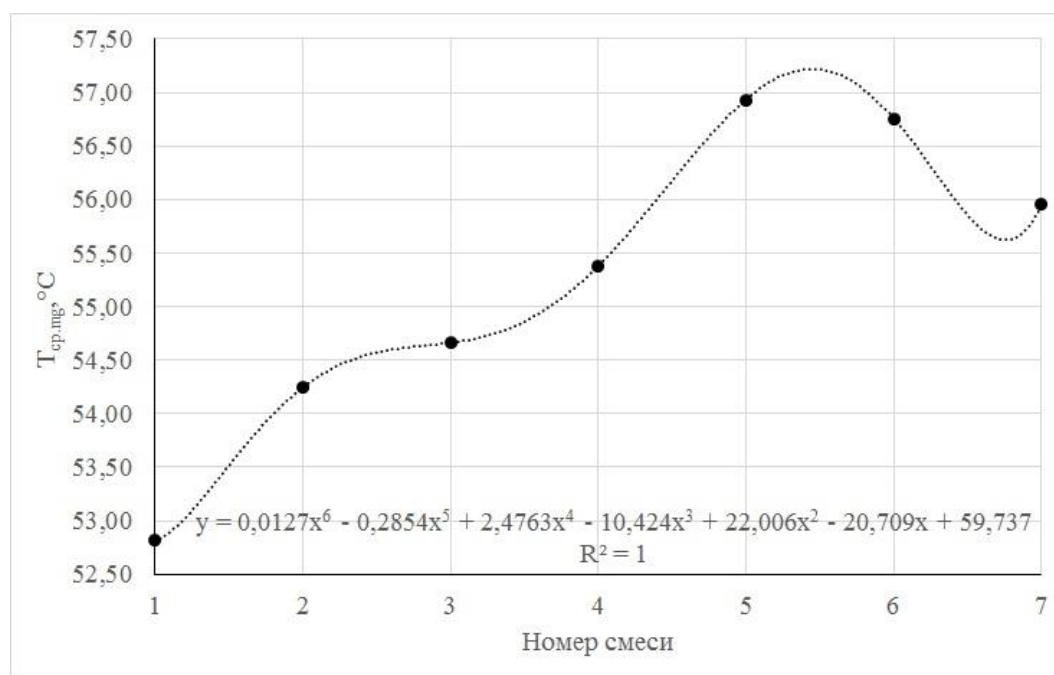


Рисунок 3.9 – Зависимость температуры стеклования отвержденной смеси
№ 1-7 от ее состава

Как видно из таблицы 3.7 и рисунка 3.9, температура стеклования отвержденных смесей возрастает до определенного значения ($T_{ср. mg} = 57^{\circ}\text{C}$, АНЕВ = 90-95 г/экв), а затем начинает снижаться, данный факт объясняется тем, что при амин-протон эквивалентном весе 90-95 г/экв, находится истинное стехиометрическое соотношение для данной пары компонентов YD-128:феналкамин 1.2 = 100:48,1-50,8 м.ч.

Для дальнейшей работы было выбрано рабочее соотношение А:Б =100:50 м.ч., что соответствует амин-протон эквивалентному весу равному 93,5 г/экв.

Отдельно стоит отметить, что отклонение амин-протон эквивалентного веса (найденного с помощью температуры стеклования) от предполагаемого – исходя из предложенной структуры фенолкамина (Рисунок 3.8) составило 2,67%, что подтверждает верность изначальных предположений, связанных со строением синтезированного фенолкамина 1.2.

3.2 Получение и свойства ЭДА-карданолсодержащей эпоксидной матрицы

Для изучения свойств карданолсодержащей эпоксидной матрицы, состоящей из эпоксидно-диановой смолы и фенолкамина 1.2, взятых в рабочем соотношении (А:Б | 100:50), были изготовлены пять листов карданолсодержащей эпоксидной матрицы (Рисунок 3.10).

Листы карданолсодержащей эпоксидной матрицы были изготовлены в несколько этапов:

1. Перед приготовлением связующего С-1, температуру компонентов (эпоксидно-диановой смолы и фенолкамина 1.2 доводили до 20 °С. Связующее приготавливали путем смешения в течение 1 минуты, в выбранном рабочем соотношении (А:Б|100:50).

2. Затем полученную смесь – связующее С-1 – разлили в силиконовые формы объемом 625 см³, отверждение проводили при 20°С в течение 24 часов и относительной влажности воздуха 65±5%.

3. Полученные листы карданолсодержащей эпоксидной матрицы кондиционировались в течение 7 дней при температуре 20-25°С и относительной влажности воздуха 65±5%.

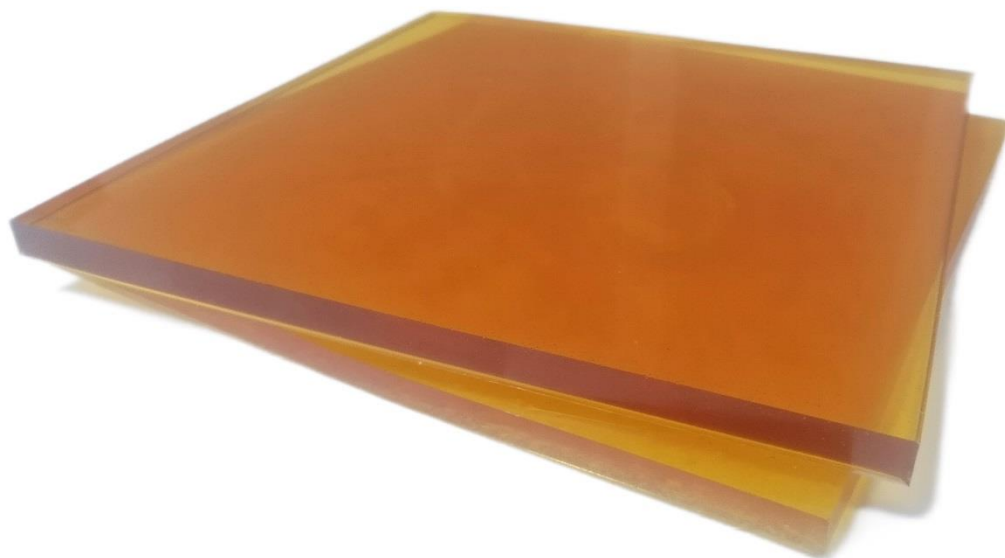


Рис. 3.10 – Листы карданолсодержащей эпоксидной матрицы

Для описания полученной эпоксидной матрицы был снят профиль термогравиметрической кривой, отвержденной рабочей смеси (Рисунок 3.11).

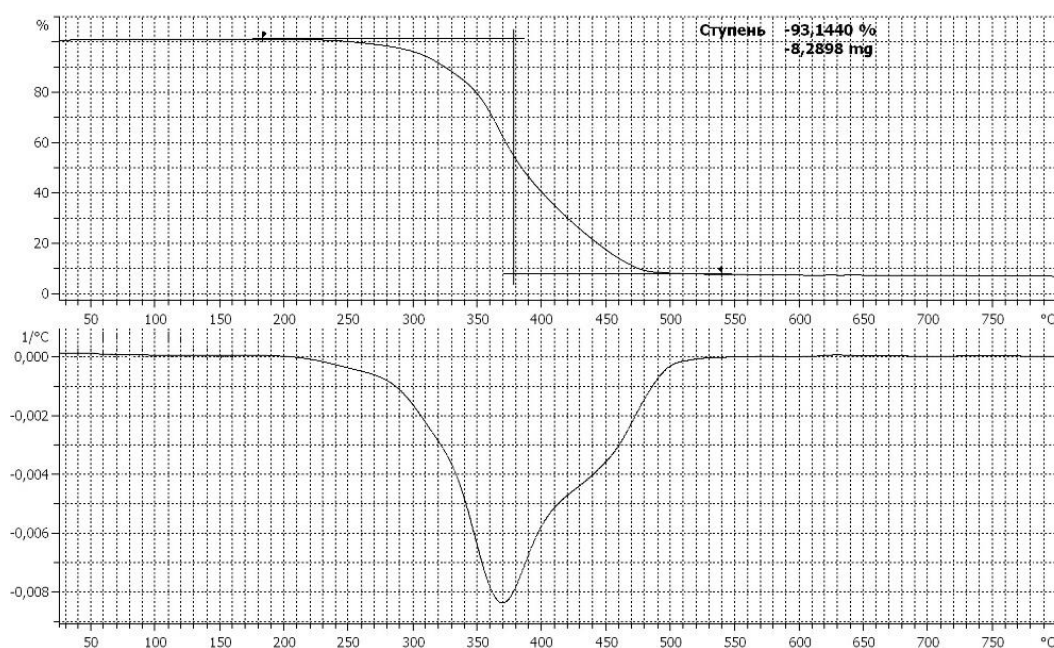


Рисунок 3.11 – Профиль кривой термогравиметрического анализа карданолсодержащей эпоксидной матрицы

Анализ кривой термогравиметрического анализа (Рисунок 3.11) показал наличие одной ступени убыли массы, начинающейся при температуре 250°C и

пиком этого процесса при 380°C, данный процесс является термическим разложением отвержденной композиции, и характеризует термостойкость полученной карданолсодержащей эпоксидной матрицы.

В таблице 3.8 представлены результаты определения физико-механических свойств карданолсодержащей эпоксидной матрицы в сравнении с эпоксидной матрицей, полученной по аналогичной технологии с использованием в качестве компонента Б полиэтиленполиамин (А:Б | 100:10) [19].

Таблица 3.8 – Физико-механические свойства карданолсодержащей эпоксидной матрицы и эпоксидной матрицы, отвержденной полиэтиленполиамином

Свойство	Значение для эпоксидной матрицы	
	Отвержденной фенолкамином 1.2	Отвержденной полиэтиленполиамином
Плотность, кг/м ³	1060	1096
Водопоглощение, %, при 23±2°C за 24 часа	0,3	1,3
Теплопроводность, Вт·(м/К)	0,217	0,215
Твердость по Шору D, ед	90	95
Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	77,2	39,0
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	3,1	1,5
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	54,0	24,0
Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	30,2	23,0
Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м ²	305	95

На основе анализа полученных физико-механических свойств (Таблица 3.8) можно сделать вывод, что карданолсодержащая эпоксидная матрица, полученная из синтезированного фенолкамина, обладает повышенными прочностными

свойствами и меньшим водопоглощением в сравнении с эпоксидной матрицей, полученной с использованием традиционном связующего – ПЭПА.

Выводы

1. Показана возможность синтеза по разработанной методике фенолкамина, показатели которого соответствуют проектным нормам.
2. Спектральными методами анализа установлено, что в продуктах реакции присутствуют фенолкаминовые структуры.
3. Изучено влияние мольного соотношения и типа амина на свойства синтезированных фенолкаминов.
4. Показано, что опробованная методика определения амин-протон эквивалентного веса с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии, может быть использована для нахождения стехиометрического соотношения А:Б (эпоксидная смола:карданолсодержащее основание Манниха).
5. Исследовано влияние типа фенолкаминового отвердителя на свойства связующего и свойства трехслойной березовой фанеры.
6. Показана возможность получения карданолсодержащей эпоксидной матрицы, прочностные и эксплуатационные свойства которой превосходят аналогичные свойства эпоксидной матрицы, полученной с использованием ПЭПА.

Глава 4.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СТРУКТУРНО-ОРИЕНТИРОВАННОГО ДРЕВЕСНО-КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО С КАРДАНОЛСОДЕРЖАЩИМ ОСНОВАНИЕМ МАННИХА

4.1 Исследование влияния технологических факторов на свойства структурно-ориентированного древесно-композиционного материала на основе эпоксидного связующего с карданолсодержащим основанием Манниха

4.1.1 Получение структурно-ориентированного древесно-композиционного материала на основе эпоксидного связующего с карданолсодержащим основанием Манниха

Анализируя информацию, изложенную в литературном обзоре, а также выводы к главам 1 и 3 настоящего исследования, было решено изготовить структурно-ориентированный древесно-композиционный материал с карданолсодержащей эпоксидной матрицей из ламелей (стренг) полученных из лущеного березового шпона и связующего С-1, компоненты которого взяты в соотношении (А:Б|100:50). В качестве метода получения композита был выбран метод прямого горячего прессования в жесткой оснастке [64] (форма оснастки представляет собой закрытую пресс-форму, которая является параллелепипедом с внутренним габаритным размером $D \times Ш \times B = 250,0 \times 250,0 \times 100,0$ мм).

Технология изготовления структурно-ориентированного древесно-композиционного материала на основе эпоксидного связующего с карданолсодержащей эпоксидной матрицей состоит из нескольких этапов:

1. Перед приготовлением связующего С-1, температуру компонентов (эпоксидно-диановой смолы и фенолкамина 1.2) довели до 20 °С. Связующее

приготавливали путем смешения в течение 1 минуты, в выбранном соотношении (А:Б|100:50).

2. Связующее шпателем наносили на листы березового шпона с двух сторон. Расход связующего, равный 125 г/м^2 , был выбран таким образом, что после процесса изготовления образцов содержание эпоксидной матрицы в последних составляло $\approx 25\%$ массовых.

3. Затем листы шпона с нанесенным связующим нарубались на гильотине на ламели шириной 20,0 мм.

4. Ламели с нанесенным связующим укладывали в холодную пресс-форму плоскопараллельно друг-другу и дну формы, с разбежкой швов.

5. Затем пресс-форму помещали в предварительно разогретый до температуры 50°C пресс и начинали процесс трех-стадийного прессования.

6. На первой стадии, в течение 2 минут, набирали давление P_i . После набора необходимого значения P_i в течение 60 минут разогревали пресс-форму до необходимого значения T_i .

7. На второй стадии прессования при заданных значениях P_i и T_i проводили выдержку в течение времени τ_i .

8. Третья стадия прессования – охлаждение пресс-формы с заготовкой при заданном значении P_i до температуры 50°C и составляла 60 минут.

9. Для снятия остаточных напряжений в материале после его пьезотермической обработки, заготовки композита извлекали из пресс-формы и кондиционировали в течение суток при температуре $20\text{-}25^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха $65\pm 5\%$.

10. После кондиционирования заготовки подвергали механической обработке – торцовке и шлифовке (зернистость шлиф-круга – Р250).

11. Полученные после механической обработки плиты ($D \times Ш \times В = 245 \times 245 \times 40 \text{ мм}$) кондиционировали в течение трех суток при температуре $20\text{-}25^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха $65\pm 5\%$.

Выбор независимых факторов и области их варьирования (Таблица 4.1) были обусловлены выбранной технологией изготовления материала. Для изучения

влияния технологических (независимых) факторов на свойства СОДКМ средствами программного пакета Statgraphics Centurion XV (v.15.1.02) был сформирован план-матрица эксперимента (Таблица 4.2).

Матрица плана представляет собой трехфакторный, ортогональный, центрально-композиционный план Бокса-Уилсона с пятью опытами на нулевом уровне ($x_i=0$).

Таблица 4.1 – Области варьирования независимых факторов

Независимые факторы	Натуральные значения независимых факторов (P_i , T_i , τ_i) при их следующих нормализованных значениях				
	$x_i = -1,471$	$x_i = -1$	$x_i = 0$	$x_i = 1$	$x_i = 1,471$
Давление прессования на 1,2,3 стадии (P), МПа	2	4	8	12	14
Температура прессования на 2 стадии (T), °С	50	58	75	92	100
Время прессования (τ) на 2 стадии, мин	60	65	75	85	90

Таблица 4.2 – Матрица плана с нормализованными и натуральными значениями независимых факторов

№ опыта	Нормированные значения независимых факторов			Натуральные значения независимых факторов		
	x_1	x_2	x_3	P_i , МПа	T_i , °С	τ_i , мин
1	1,0	1,0	1,0	12	92	85
2	-1,0	1,0	1,0	4	92	85
3	1,0	-1,0	1,0	12	58	85
4	-1,0	-1,0	1,0	4	58	85
5	1,0	1,0	-1,0	12	92	65
6	-1,0	1,0	-1,0	4	92	65
7	1,0	-1,0	-1,0	12	58	65
8	-1,0	-1,0	-1,0	4	58	65
9	1,471	0,0	0,0	14	75	75
10	-1,471	0,0	0,0	2	75	75

11	0,0	1,471	0,0	8	100	75
12	0,0	-1,471	0,0	8	50	75
13	0,0	0,0	1,471	8	75	90
14	0,0	0,0	-1,471	8	75	60
15	0,0	0,0	0,0	8	75	75
16	0,0	0,0	0,0	8	75	75
17	0,0	0,0	0,0	8	75	75
18	0,0	0,0	0,0	8	75	75
19	0,0	0,0	0,0	8	75	75

За выходные (зависимые) факторы были приняты следующие свойства СОДКМ:

D – плотность, кг/м³;

WA – водопоглощение за 24 ч, %;

TC – теплопроводность, Вт·(м/К);

C_1 – разрушающее напряжение при сжатии вдоль оси 1, МПа;

C_2 – разрушающее напряжение при сжатии вдоль оси 2, МПа;

C_3 – разрушающее напряжение при сжатии вдоль оси 3, МПа;

B_1 – разрушающее напряжение при трехточечном изгибе вдоль оси 1, МПа;

B_2 – разрушающее напряжение при трехточечном изгибе вдоль оси 2, МПа;

B_3 – разрушающее напряжение при трехточечном изгибе вдоль оси 3, МПа;

S_{12} – разрушающее напряжение при сдвиге в плоскости 1-2, МПа;

S_{13} – разрушающее напряжение при сдвиге в плоскости 1-3, МПа;

S_{23} – разрушающее напряжение при сдвиге в плоскости 2-3, МПа;

I_1 – ударная вязкость вдоль оси 1, кДж/м²;

I_2 – ударная вязкость вдоль оси 2, кДж/м²;

I_3 – ударная вязкость вдоль оси 3, кДж/м².

На рисунке 4.1 представлен образец СОДКМ №12, с указанием осей симметрии.

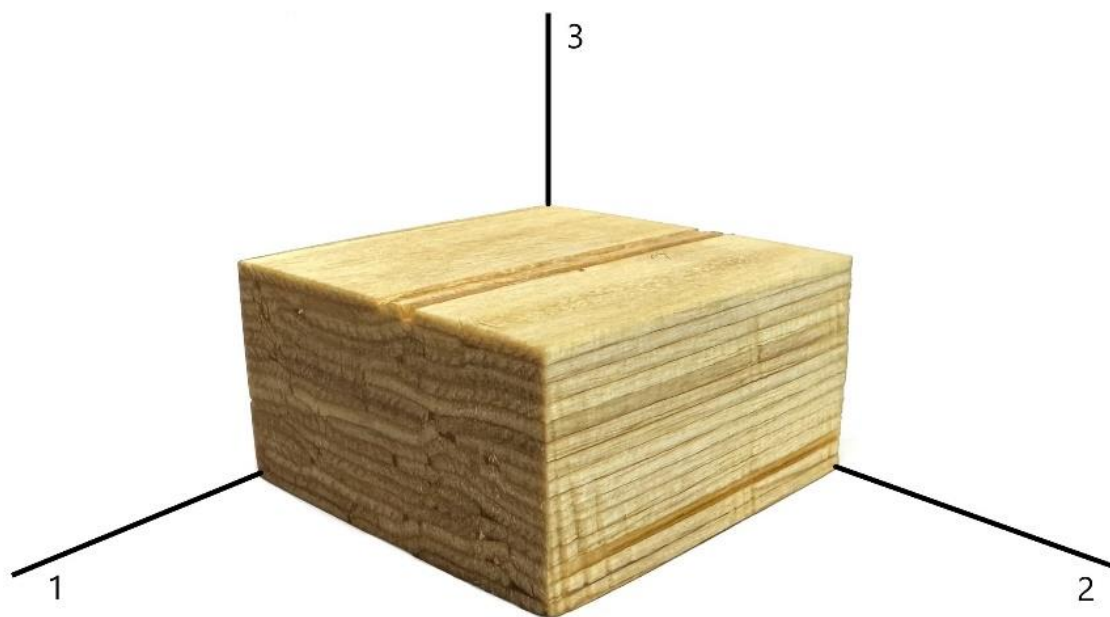


Рисунок 4.1 – Образец СОДКМ (опыт №12)
с указанием осей симметрии материала

Найденные значения свойств для каждого опыта из плана эксперимента были усреднены, полученные значения представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Результаты испытаний СОДКМ №1-19

№ оп.	Свойства лущено-рубленного древесно-композиционного материала (СОДКМ)														
	D	WA	TC	C ₁	C ₂	C ₃	B ₁	B ₂	B ₃	S ₁₂	S ₁₃	S ₂₃	I ₁	I ₂	I ₃
1	1161	6,29	0,181	133,4	64,7	64,7	0,86	6,6	6,6	49,5	52,0	20,7	233	1409	1479
2	895	14,53	0,149	97,5	28,2	28,3	0,54	5,0	5,2	22,8	21,6	12,2	236	1423	1323
3	1091	9,54	0,178	117,1	43,1	43,1	0,72	5,3	5,0	33,9	35,6	13,6	274	1653	1686
4	844	15,15	0,146	80,4	18,5	18,5	0,43	4,7	4,9	24,3	22,9	8,3	294	1777	1741
5	1101	10,70	0,178	137,1	63,1	63,1	0,78	6,8	6,8	48,1	46,0	19,9	236	1425	1482
6	880	16,10	0,146	83,0	23,4	23,8	0,38	4,3	4,5	23,1	24,2	7,5	299	1806	1680
7	1030	12,41	0,173	143,3	46,3	53,7	0,45	6,9	7,1	31,6	32,9	21,3	265	1600	1680
8	859	16,27	0,141	90,9	27,5	20,2	0,43	4,6	4,6	21,5	21,4	14,2	291	1760	1637
9	1172	6,33	0,192	133,3	55,5	53,3	0,73	5,7	5,9	33,4	34,7	28,3	251	1516	1546
10	799	19,15	0,143	75,2	17,3	19,4	0,38	3,3	3,6	21,8	23,2	12,2	330	1992	1952
11	908	15,64	0,157	103,1	25,0	29,5	0,44	4,4	4,2	20,2	19,1	13,9	221	1337	1390
12	871	13,46	0,154	104,2	28,8	29,5	0,39	4,2	4,4	24,3	25,5	14,1	243	1469	1366
13	913	13,38	0,159	111,0	31,7	25,6	0,34	3,7	3,7	33,2	34,8	18,2	267	1613	1694
14	901	17,72	0,154	112,6	33,0	27,0	0,31	4,0	3,8	31,3	32,9	8,8	249	1503	1398
15	897	14,39	0,156	101,0	35,6	32,0	0,50	6,4	6,3	31,6	30,6	11,6	180	1582	1614

16	896	14,53	0,155	96,0	33,3	35,1	0,46	5,7	6,0	30,0	29,7	9,0	178	1506	1476
17	898	14,13	0,157	103,0	35,7	34,0	0,40	5,8	5,5	25,5	25,8	14,7	181	1365	1420
18	899	14,14	0,157	103,0	31,1	33,4	0,48	6,2	6,5	27,2	28,1	15,4	182	1503	1398
19	897	14,26	0,156	102,0	34,7	33,7	0,46	6,0	5,7	35,9	36,3	12,7	180	1411	1482

4.1.2 Изучение влияния факторов производственного процесса на свойства структурно-ориентированного древесно-композиционного материала на основе эпоксидной матрицы с карданолсодержащим основанием Манниха

Предварительно была выдвинута гипотеза о том, что СОДКМ, полученный по технологии, описанной в разделе 4.1.1, будет относиться к группе ортотропных материалов. Для проверки этой гипотезы, полученные результаты эксперимента были статистически обработаны средствами программного пакета Statgraphics, предварительные расчеты показали, что средние прочностные свойства (C_2 , B_2 , I_2 и S_{12}) СОДКМ незначительно отличаются от средних прочностных свойств (C_3 , B_3 , I_3 и S_{13}) с высокой степенью достоверности ($P < 0,001$).

Коэффициенты корреляции Пирсона между свойствами СОДКМ (C_2 , B_2 , I_2 и S_{12}) и (C_3 , B_3 , I_3 и S_{13}) для пар свойств положительны и значимо больше 0 ($C_2/C_3 = 0,9712$; $B_2/B_3 = 0,9718$; $I_2/I_3 = 0,8928$ и $S_{12}/S_{13} = 0,9527$), а Р-значение значительно меньше 0,001. Для дальнейшего анализа решено было воспользоваться критерием Стьюдента, для парных сравнений средних значений прочностных свойств СОДКМ (C_2/C_3 , B_2/B_3 , I_2/I_3 и S_{12}/S_{13}).

В результате проведенного анализа можно сделать выводы, что:

- свойства (C , B , I) статистически не различимы в осях 2 и 3;
 - свойство (S) статистически не различимо в плоскостях 1-2 и 1-3;
- и, как следствие:
- плоскость 2-3 является изотропной.

При изучении полученных статистических данных был сделан вывод о том, что СОДКМ можно отнести к трансверсально-изотропным материалам. Поэтому

при дальнейшем анализе было принято решение использовать только значения свойств СОДКМ C_1 , C_2 , B_1 , B_2 , I_1 , I_2 , S_{12} и S_{23} .

Для нахождения экспериментально-статистических моделей свойств СОДКМ, на основании изучения источников [6, 48, 72, 73] за основу была принята регрессионная модель линейного полинома второй степени для нормализованных значений входных факторов (Формула 4.1):

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2, \quad (4.1)$$

где y – выходные факторы (свойства СОДКМ – D , WA , TC , C , B , S , I);

b_0 – нормированный свободный член уравнения регрессии;

$b_1, b_2, b_3, b_{11}, b_{22}, b_{33}, b_{12}, b_{13}, b_{23}$, – нормированные коэффициенты уравнения регрессии;

x_1, x_2, x_3 – нормализованные значения входных факторов.

Средствами программного пакета Statgraphics был проведен регрессионный анализ полученных результатов эксперимента для свойств C_1 , C_2 , B_1 , B_2 , I_1 , I_2 , S_{12} и S_{23} СОДКМ.

По результатам анализа и исключения из регрессионных уравнений незначимых коэффициентов уравнения регрессии, были получены адекватные уравнения регрессии (Формула 4.2-4.12) с нормированными значениями β -коэффициентов, удовлетворяющие следующим условиям их адекватности: R -значение $\leq 0,05$; нормированный $R^2 \geq 0,50$.

$$D = 920,069 + 117,915P + 21,692T + 11,246\tau + 40,311P^2; \quad (4.2)$$

$$R^2 = 0,9849;$$

$$WA = 14,371 - 3,404P - 1,327\tau - 1,212P^2; \quad (4.3)$$

$$R^2 = 0,8503;$$

$$TC = 0,156 + 0,016P + 1,656 \cdot 10^3T + 1,894\tau + 5,299P^2; \quad (4.4)$$

$$R^2 = 0,9964;$$

$$C_1 = 103,136 + 21,461P - 4,238P\tau + 5,938T\tau + 5,476\tau^2; \quad (4.5)$$

$$R^2 = 0,9503;$$

$$C_2 = 33,193 + 14,898P + 3,600T + 3,754P^2 - 4,039P\tau; \quad (4.6)$$

$$R^2 = 0,9025;$$

$$B_1 = 0,443 + 0,133P + 0,087P^2; \quad (4.7)$$

$$R^2 = 0,5539;$$

$$B_2 = 5,876 + 0,854P - 0,843P\tau - 0,301T^2 - 0,509\tau^2; (4.8)$$

$$R^2 = 0,8887;$$

$$S_{12} = 29,958 + 7,176P + 4,000PT; (4.9)$$

$$R^2 = 0,5816;$$

$$S_{23} = 12,766 + 4,622P + 2,762P^2 + 2,386T\tau; (4.10)$$

$$R^2 = 0,7269;$$

$$I_1 = 180,200 - 18,512P - 12,359T + 44,827P^2 + 14,888P\tau + 17,799T^2 + 29,812\tau^2; (4.11)$$

$$R^2 = 0,9082;$$

$$I_2 = 1476,980 - 111,875P - 74,719T + 128,750P^2; (4.12)$$

$$R^2 = 0,6455.$$

Натуральные β -коэффициенты, позволяющие оценить относительный вклад каждого независимого фактора в предсказание свойств СОДКМ, представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Параметры полученных уравнений регрессии с натуральными значениями входных факторов

Зависимые факторы	Натуральные β -коэффициенты уравнений регрессии										R^2
	β_0	β_1	β_2	β_3	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	
D	342,95	29,48	1,28	1,12	2,52	0	0	0	0	0	0,9849
WA	31,88	-0,851	$-0,78 \cdot 10^1$	0	- $0,76 \cdot 10^1$	0	0	0	0	0	0,8503
TC	0,08	$0,04 \cdot 10^1$	$0,01 \cdot 10^2$	$0,02 \cdot 10^2$	$0,03 \cdot 10^2$	0	0	0	0	0	0,9964
C_1	-380,71	5,37	0	0	0	0	$0,55 \cdot 10^1$	0	- $1,06 \cdot 10^1$	$0,35 \cdot 10^1$	0,9503
C_2	33,08	3,72	0,21	0	0,235	0	0	0	- $1,01 \cdot 10^1$	0	0,9025
B_1	-0,171	$0,33 \cdot 10^1$	0	0	0,005	0	0	0	0	0	0,5539
B_2	51,29	0,21	0	0	0	- $0,01 \cdot 10^1$	- $0,05 \cdot 10^1$	0	- $0,21 \cdot 10^1$	0	0,8887
S_{12}	-19,69	1,79	0	0	0	0	0	$5,88 \cdot 10^2$	0	0	0,5816
S_{23}	-86,52	1,16	0	0	$1,73 \cdot 10^1$	0	0	0	0	$0,14 \cdot 10^1$	0,7269
I_1	-2154,22	-4,63	-0,73	0	2,80	$0,62 \cdot 10^1$	$2,98 \cdot 10^1$	0	$3,72 \cdot 10^1$	0	0,9082
I_2	1515,37	-27,97	-4,40	0	8,05	0	0	0	0	0	0,6455

Анализ полученных уравнений 4.2-4.12 и натуральных β -коэффициентов (Таблица 4.4) позволяет сделать следующие выводы.

Для трехфакторной, нелинейной модели D наибольший вклад во влияние на плотность СОДКМ оказывает давление прессования, на втором месте находится температура прессования, наименьший вклад оказывает время прессования (Рисунок 4.2).

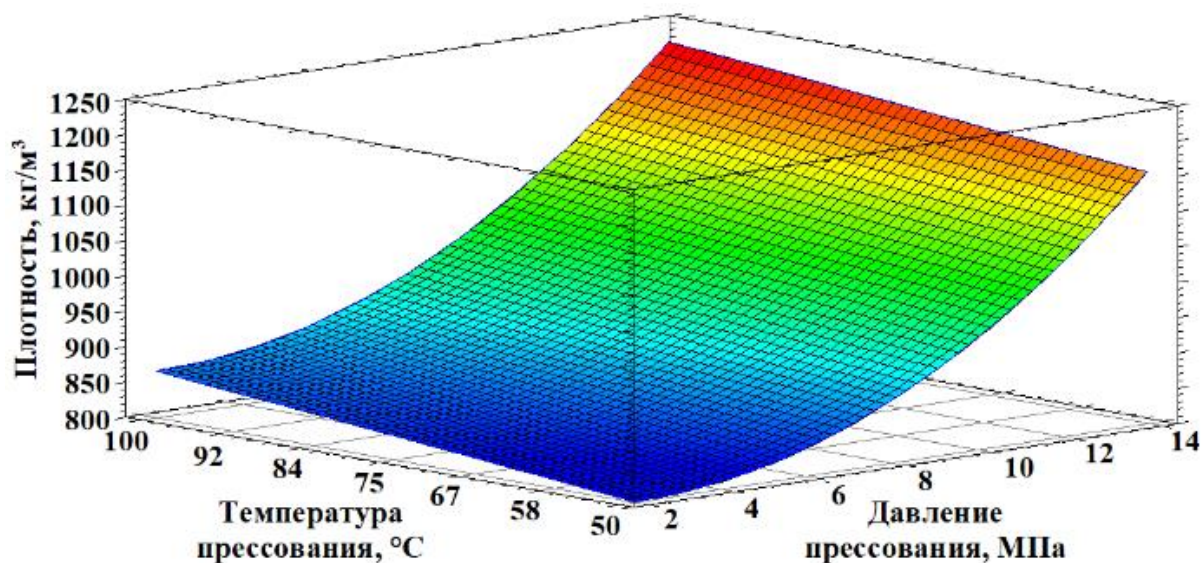


Рисунок 4.2 – Расчетная поверхность отклика функции $D=f(P, T, \tau)$, при $\tau=75$ мин.

Для двухфакторной, нелинейной модели WA установлено, что водопоглощение СОДКМ зависит от времени и давления и не зависит от температуры прессования, а наибольший вклад во влияние оказывает давление прессования (Рисунок 4.3).

Для трехфакторной, нелинейной модели ТС наибольшее влияние на теплопроводность СОДКМ оказывает давление прессования, на втором месте находится время прессования, наименьшее влияние оказывает температура прессования (Рисунок 4.4).

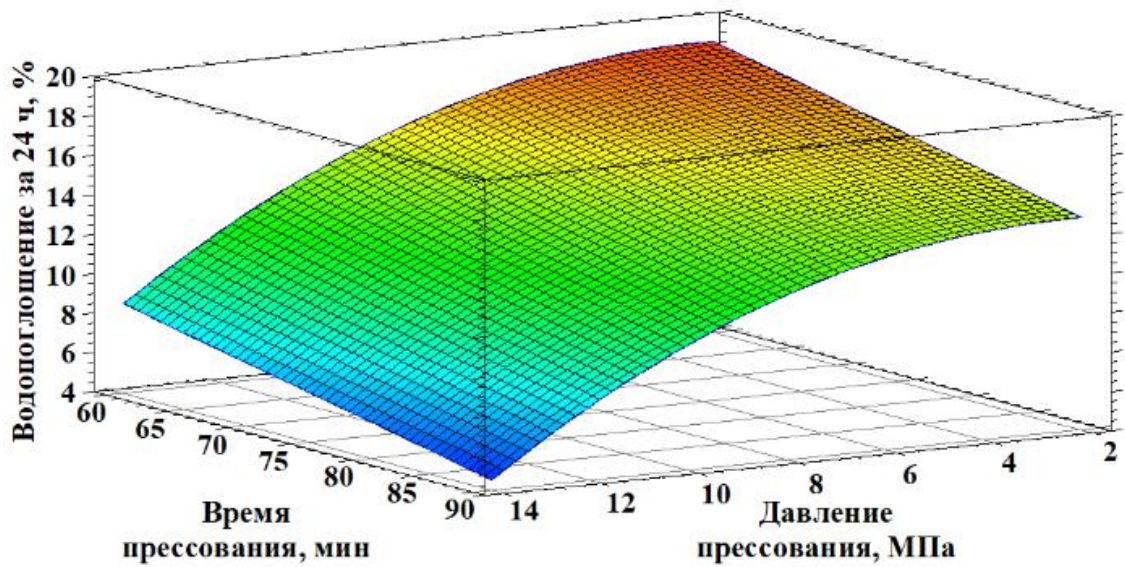


Рисунок 4.3 – Расчетная поверхность отклика функции $WA=f(P, \tau)$, при $T=75^{\circ}\text{C}$

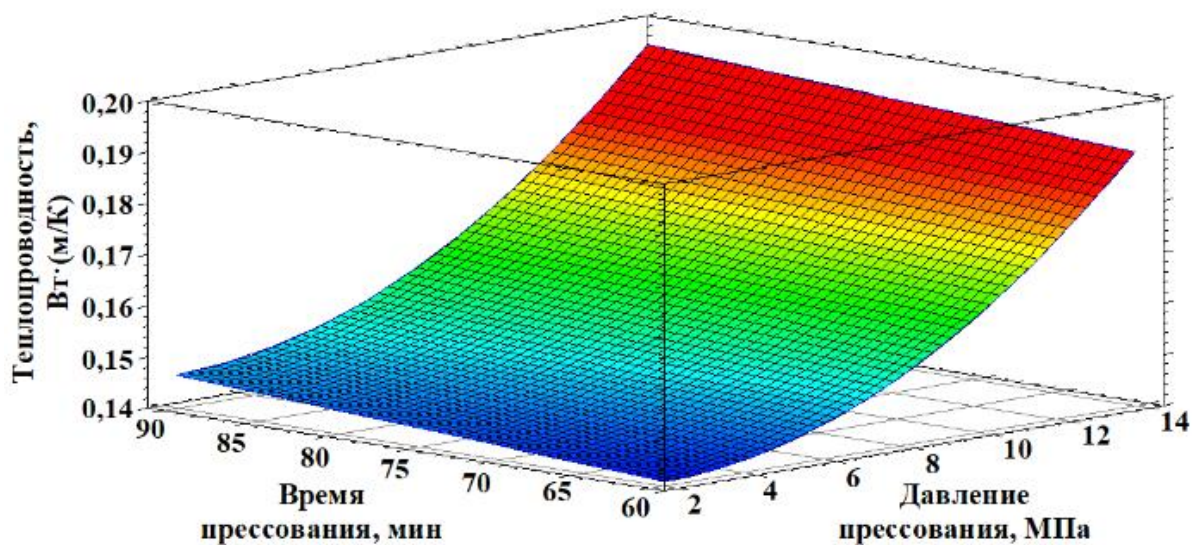


Рисунок 4.4 – Расчетная поверхность отклика функции $TC=f(P, T, \tau)$, при $T=75^{\circ}\text{C}$

Для трехфакторной, нелинейной модели C_1 наибольший вклад во влияние на разрушающее напряжение при сжатии СОДКМ вдоль оси 1 оказывает давление прессования, совместное влияние факторов P_i и τ_i находится на втором месте, а совместное влияние факторов T_i и τ_i является наименьшим и имеет негативный характер (Рисунок 4.5).

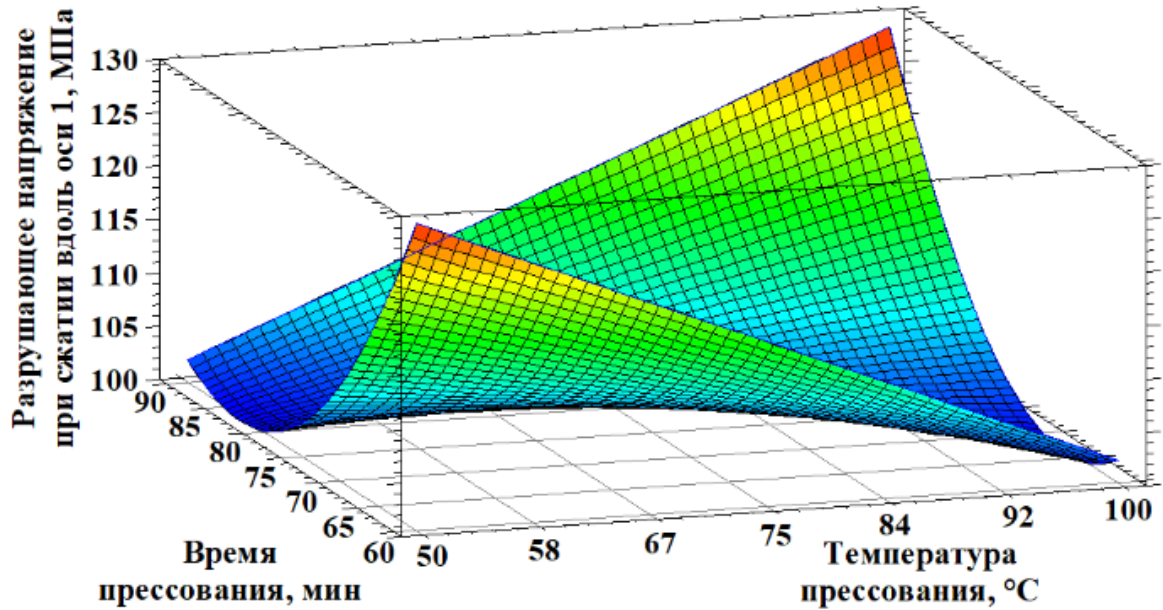


Рисунок 4.5 – Расчетная поверхность отклика функции $C_1=f(P, T, \tau)$, при $P=8\text{МПа}$

Для трехфакторной, нелинейной модели C_2 наибольший вклад во влияние на разрушающее напряжение при сжатии вдоль оси 2 оказывает давление прессования, так же стоит отметить негативный вклад совместного влияния факторов P_i и τ_i , которое больше положительного влияния температуры прессования (Рисунок 4.6).

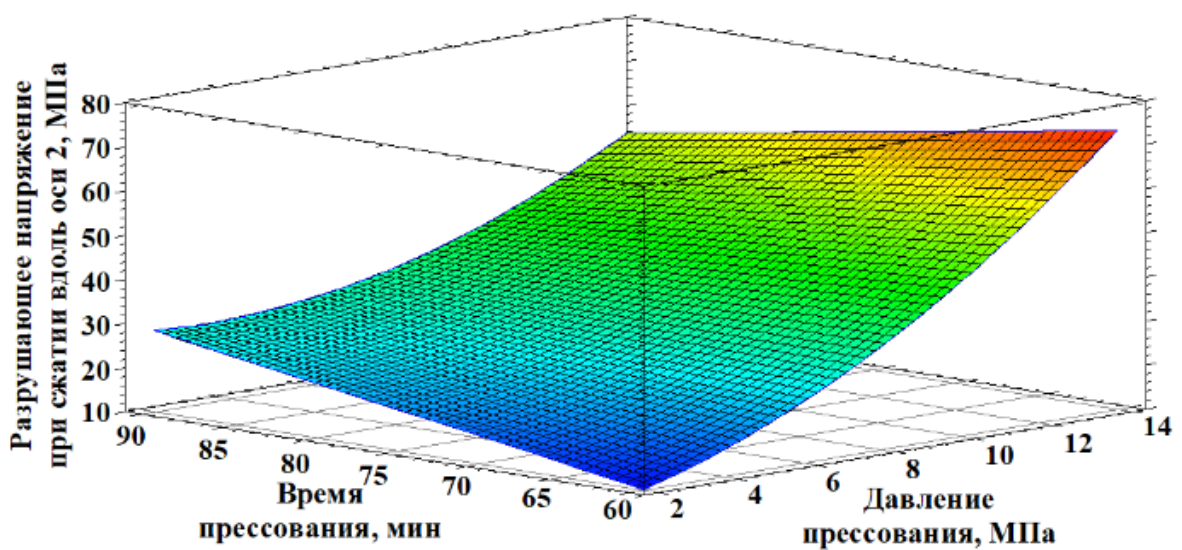


Рисунок 4.6 – Расчетная поверхность отклика функции $C_2=f(P, T, \tau)$, при $T=75^\circ\text{C}$

Модель B_1 является однофакторной, нелинейной и разрушающее напряжение при изгибе вдоль оси 1, СОДКМ зависит только от давления прессования.

Для трехфакторной, нелинейной модели B_2 наибольший вклад во влияние на разрушающее напряжение при изгибе вдоль оси 2, оказывает давления прессования. Стоит отметить что температура и время прессования, а также совместное влияние P_i и τ_i имеет негативное влияние на свойство СОДКМ B_2 (Рисунок 4.7).

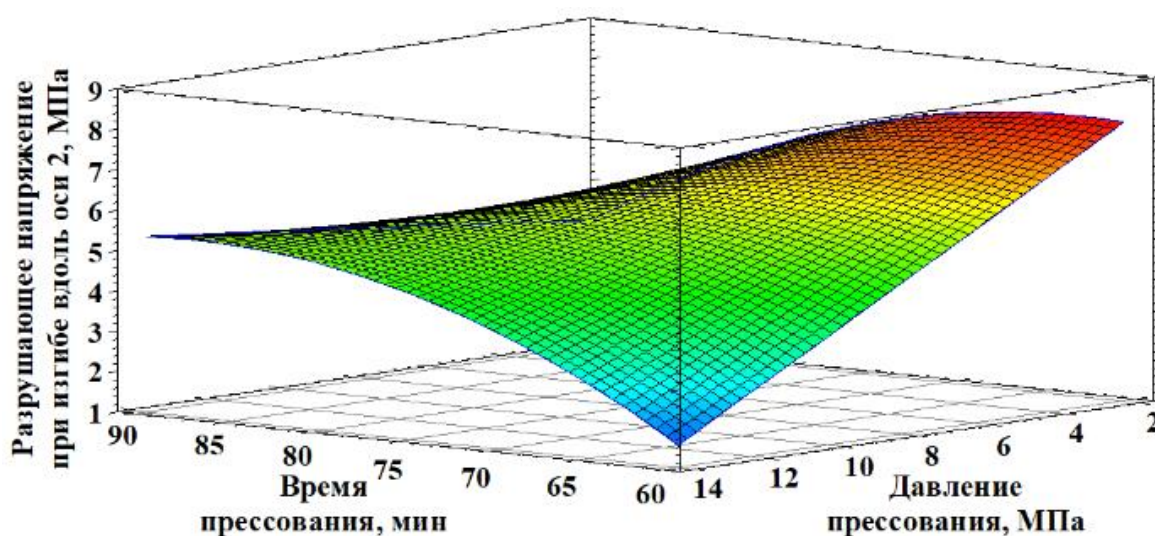


Рисунок 4.7 – Расчетная поверхность отклика функции $B_2 = f(P, T, \tau)$, при $T = 100^\circ\text{C}$

Для двухфакторной, линейной зависимости S_{12} наибольший вклад во влияние на разрушающее напряжение при сдвиге в плоскости 1-2 оказывает давление прессования, также имеет место совместное влияние факторов P_i и T_i на свойство СОДКМ S_{12} (Рисунок 4.8).

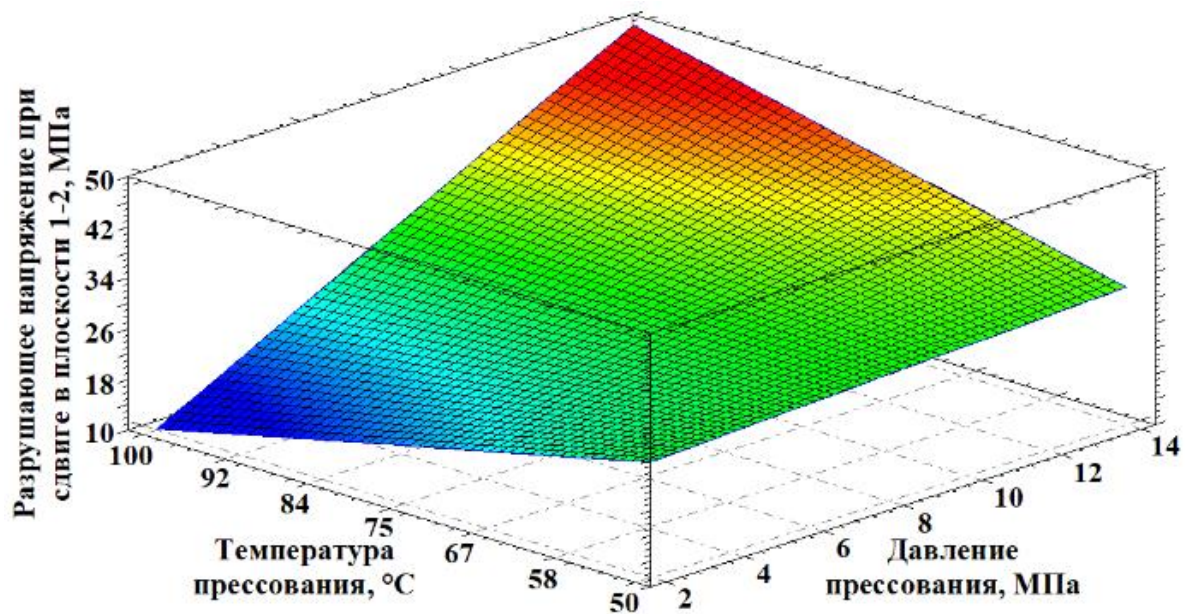


Рисунок 4.8 – Расчетная поверхность отклика функции $S_{12}=f(P, T)$, при $\tau=75$ мин.

Для трехфакторной, нелинейной зависимости S_{23} наибольший вклад во влияние на разрушающее напряжение при сдвиге в плоскости 2-3 оказывает давление прессования, также стоит отметить наличие совместного влияния факторов T_i и τ_i на свойство СОДКМ S_{23} (Рисунок 4.9).

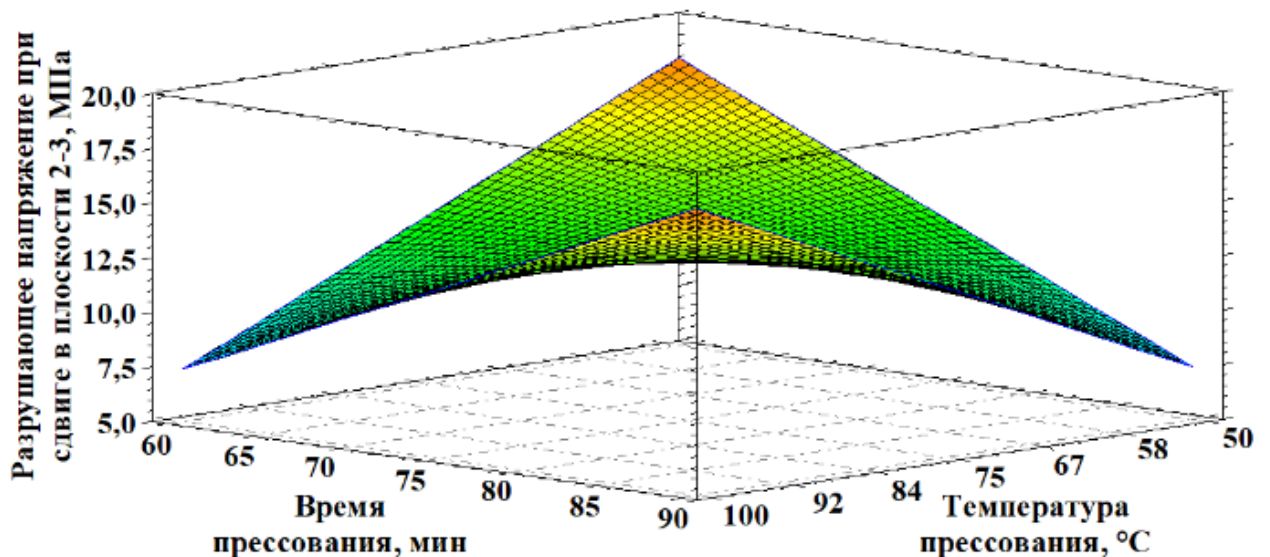


Рисунок 4.9 – Расчетная поверхность отклика функции $S_{23}=f(T, \tau)$, при $P=8$ МПа

Для трехфакторной, нелинейной модели I_1 , наибольший вклад во влияние на ударную вязкость вдоль оси 1 оказывает давление прессования, на втором месте

находится время прессования, в меньшей мере температура прессования, влияние имеет негативный характер. Стоит отметить положительное совместное влияние факторов P_i и τ_i на свойство I_1 СОДКМ (Рисунок 4.10).

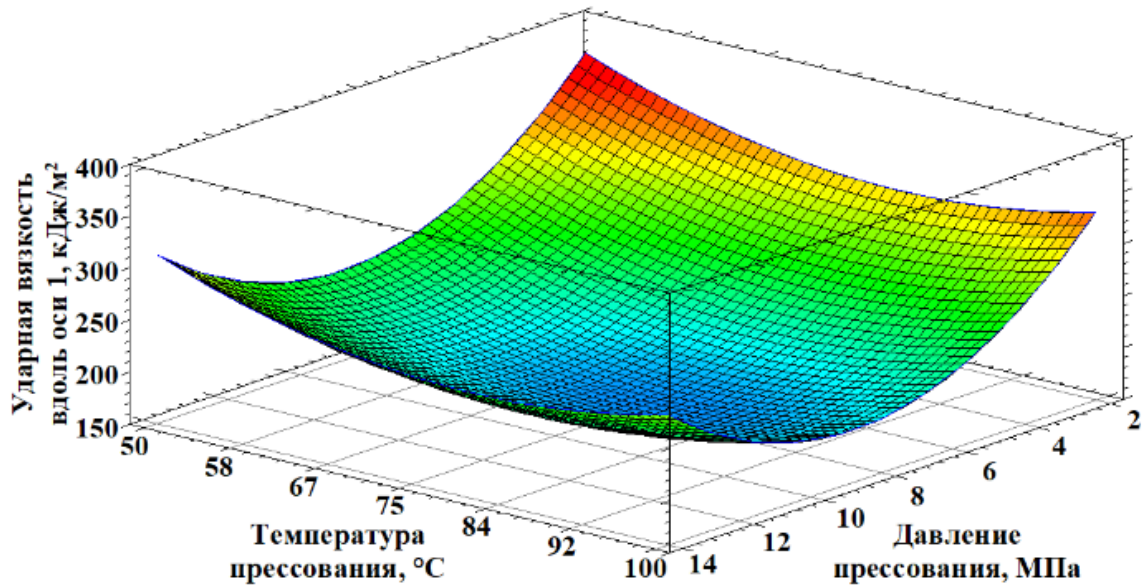


Рисунок 4.10 – Расчетная поверхность отклика функции $I_1=f(P, T, \tau)$, при $\tau=75$ мин.

Для двухфакторной, нелинейной модели I_2 , наибольший вклад во влияние на ударную вязкость вдоль оси 2 оказывает давление прессования, в меньшей мере время прессования, влияние имеет негативный характер (Рисунок 4.11).

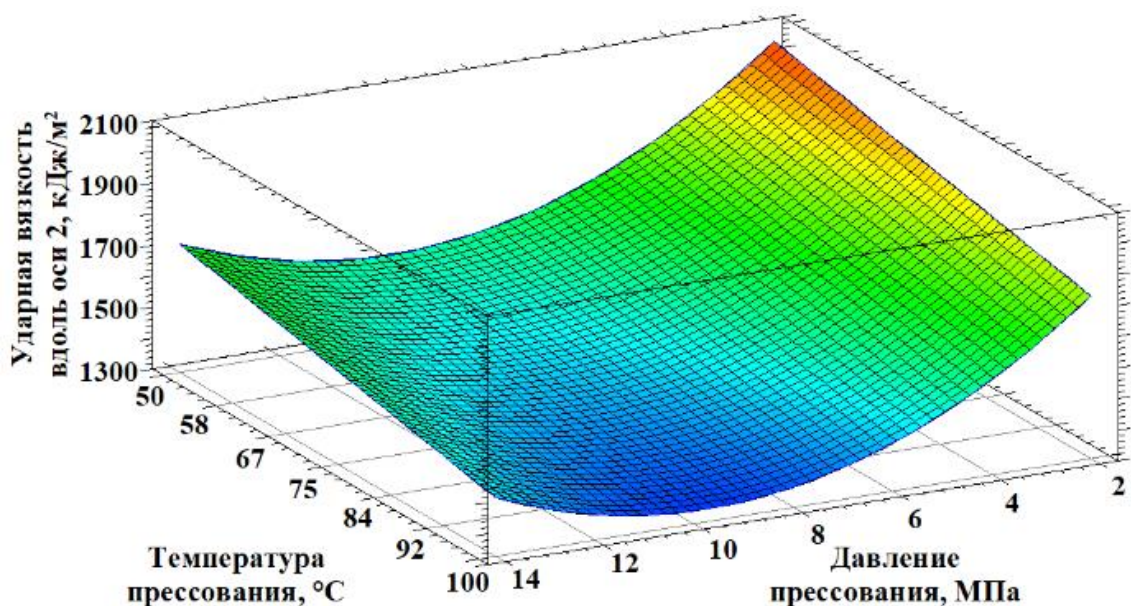


Рисунок 4.11 – Расчетная поверхность отклика функции $I_2=f(P, T)$, при $\tau=75$ мин.

4.2 Оптимизация технологических факторов процесса получения структурно-ориентированного древесно-композиционного материала на основе эпоксидного связующего с карданолсодержащим основанием Манниха с целью получения материала заданными характеристиками

Для поиска рациональных значений технологических факторов (P , T , τ), обеспечивающих получение СОДКМ с максимальными значениями плотности, теплопроводности, прочностных свойств и с минимальным значением водопоглощения, средствами программного пакета Statgraphics, методом симплексов, была проведена оптимизация композиционной функции (Формула 4.13–4.16), а также построены поверхности отклика целевой функции (Рисунок 4.12–4.14).

$$(G \circ F)(P, T, \tau) = G(F(P, T, \tau)) \quad (4.13)$$

$$F = (D, WA, TC, C_1, C_2, C_3, B_1, B_2, B_3, I_1, I_2, I_3, S_{12}, S_{13}, S_{23}) \quad (4.14)$$

$$y = D = f(P, T, \tau) \quad (4.15)$$

$$\vdots$$

$$y = S_{23} = f(P, T, \tau) \quad (4.16)$$

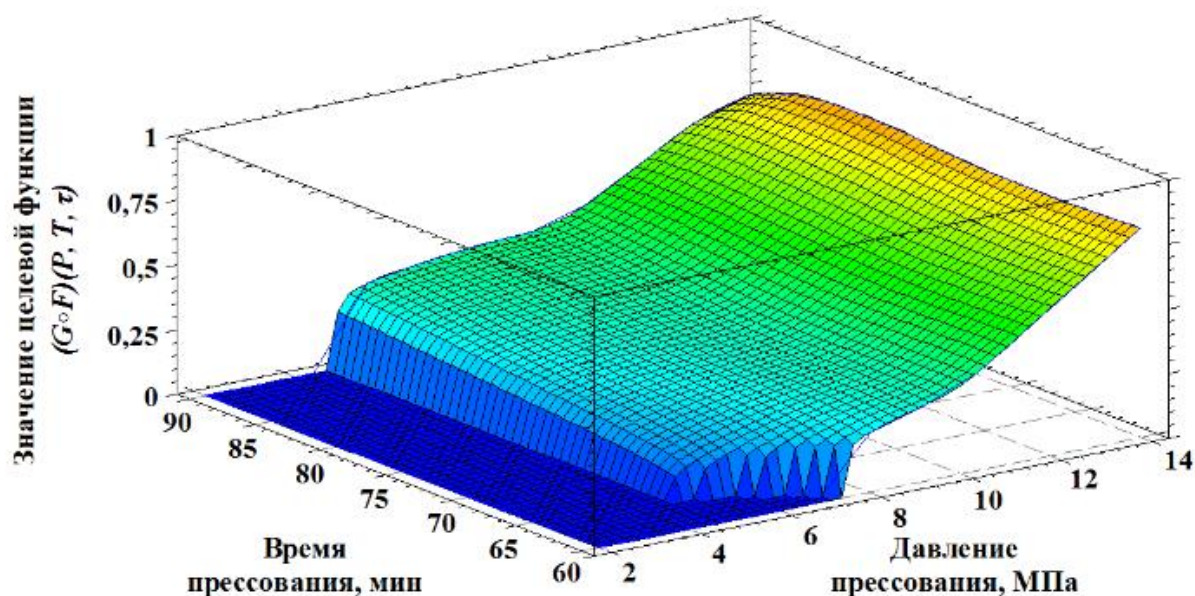


Рисунок 4.12 – Расчетная поверхность отклика целевой, композиционной функции $(G \circ F)(P, T, \tau)$, при $T=100^\circ\text{C}$

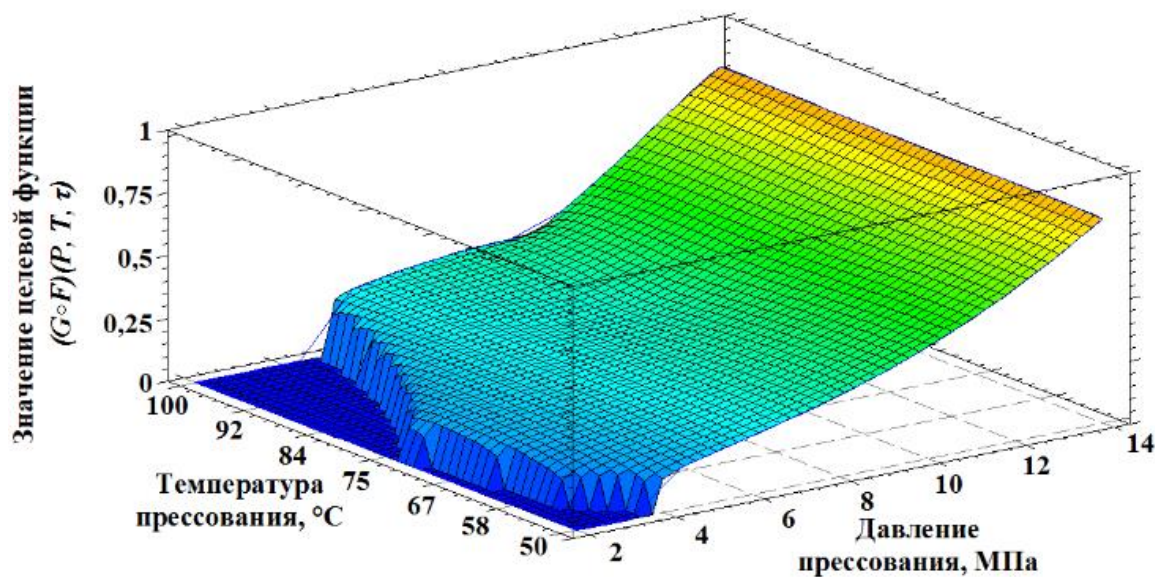


Рисунок 4.13 – Расчетная поверхность отклика целевой, композиционной функции $(G \circ F)(P, T, \tau)$, при $\tau=79$ мин.

Результаты оптимизации композиционной функции показали, что в изученной области факторного пространства возможно получение материала с заданными характеристиками при $x_1=1,471$ ($P=14\text{МПа}$), а также, что на поверхности отклика (Рисунок 4.14) можно наблюдать два экстремума А и Б.

Значения функции $(G \circ F)(P, T, \tau)$ для данных экстремумов соответственно равны 0,819206 и 0,828085. Координаты вершин экстремумов равны $A=(x_2=-1,471; x_3=-1,113)$ и $B=(x_2=1,442; x_3=0,396)$, что соответствует натуральным значениям факторов $T_A=50^\circ\text{C}$, $\tau_A=64$ мин и $T_B=100^\circ\text{C}$, $\tau_B=79$ мин.

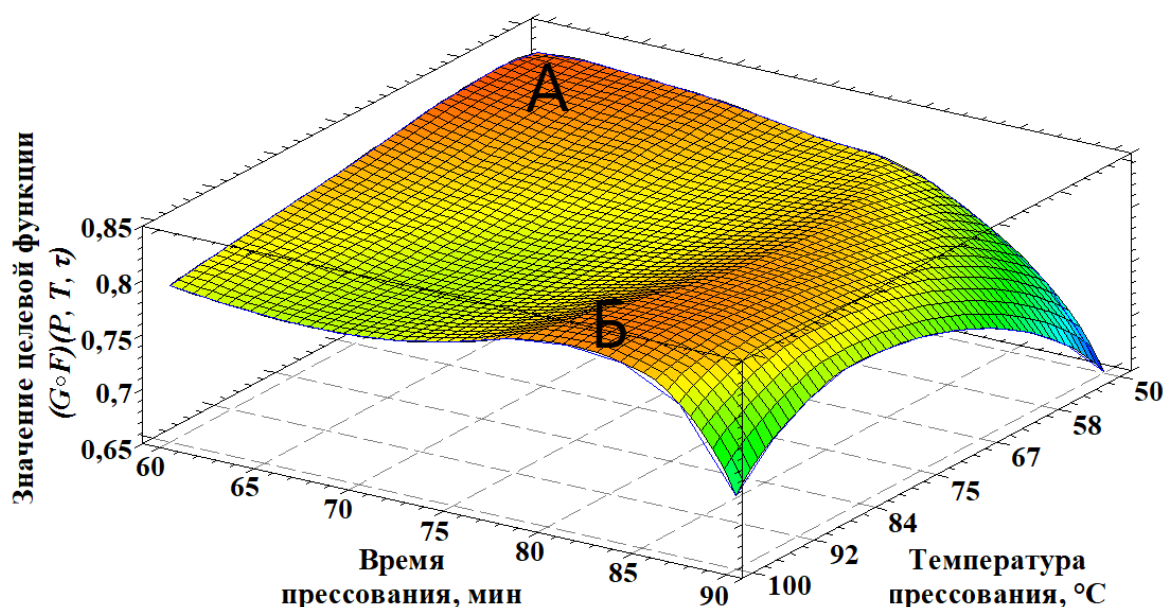


Рисунок 4.14 – Расчетная поверхность отклика целевой, композиционной функции $(G \circ F)(P, T, \tau)$, при $P=14$ МПа

Форму поверхности отклика и наличие экстремума А, соизмеримого по высоте с экстремумом Б (Рисунок 4.14), можно объяснить присутствием шумового фактора [6, 48], которым является тепловой эффект реакции отверждения связующего С-1. Данный фактор не учитывался при составлении плана эксперимента по причине того, что выбранная технология изготовления и оснастка оборудования не позволяют контролировать данный фактор.

Используя найденные значения факторов для экстремумов А и Б по технологии, описанной в разделе 4.1.1, были изготовлены образцы размером СОДКМ №20, №21 соответственно. Полученные значения физико-механических свойств (Таблица 4.5) показывают удовлетворительное соответствие между расчетными и фактическими значениями показателей свойств СОДКМ №20

(соответствие заявленным характеристикам составило 55,7%) и хорошее для СОДКМ № 21 (соответствие заявленным характеристикам составило 89,4%).

Таблица 4.5 – Физико-механические свойства СОДКМ №20, №21

Свойство	Экстремум А (СОДКМ №20)		Экстремум Б (СОДКМ №21)		Расхождение, % от расчета для экстр.А	Расхождение, % от расчета для экстр.Б
	Расчетное значение	Экспериментальное значение	Расчетное значение	Экспериментальное значение		
D, кг/м ³	1136	1021	1217	1217	10,2	0,0
WA, %	8,22	14,77	6,22	6,78	44,3	8,3
ТС, Вт/(м·К)	0,187	0,168	0,195	0,192	10,0	1,5
C ₁ , МПа	158,2	111,9	136,5	147,9	29,3	7,7
C ₂ , МПа	64,6	43,2	66,1	66,9	33,1	1,2
B ₁ , МПа	0,83	0,92	0,83	0,84	9,8	1,2
B ₂ , МПа	7,23	8,2	5,9	6,5	11,8	9,2
S ₁₂ , МПа	31,9	25,4	49,0	49,2	20,4	0,4
S ₂₃ , МПа	29,5	20,7	26,9	27,8	29,8	3,2
I ₁ , кДж/м ²	319	315	283	253	1,3	10,6
I ₂ , кДж/м ²	1701	1551	1483	1338	8,8	9,8

На основании полученных значений физико-механических свойств материалов № 20 и № 21 (экстремумы А и Б) (Таблица 4.5), можно сделать вывод, что условиям поставленной задачи соответствует вершина экстремума СОДКМ №21 (экстремум Б).

4.3 Исследование влияния ширины армирующего элемента на свойства структурно-ориентированного древесно-композиционного материала на основе эпоксидного связующего с карданолсодержащим основанием Манниха

Для исследования влияния ширины армирующего элемента на свойства СОДКМ были изготовлены образцы СОДКМ №22 (Рисунок 4.15) по описанной в разделе 4.1.1 технологии и значениями технологических факторов P_B , T_B и τ_B , найденных в результате оптимизации целевой функции (см. раздел 4.2), ширина ламелей с нанесенным связующим составила 5,0 мм.

Значения физико-механических свойств, полученных образцов СОДКМ №22 представлены в таблице 4.6 в сравнении с физико-механическими свойствами СОДКМ № 21.



Рисунок 4.15 – Образец СОДКМ (опыт №22)

Таблица 4.6 – Физико-механические свойства СОДКМ №21, №22

Свойство	СОДКМ №21	СОДКМ №22
D, кг/м ³	1217	1445
WA, %	6,78	5,90
ТС, Вт/(м·К)	0,192	0,223
C ₁ , МПа	147,9	153,3
C ₂ , МПа	66,9	69,9
B ₁ , МПа	0,84	0,88
B ₂ , МПа	6,5	7,0
S ₁₂ , МПа	49,2	51,4
S ₂₃ , МПа	27,8	29,4
I ₁ , кДж/м ²	253	264
I ₂ , кДж/м ²	1338	1424

Анализируя полученные значения (Таблица 4.6), можно утверждать, что уменьшение ширины ламели в четыре раза приводит к изменению физических свойств (D, WA и ТС) на +15,78%, -14,94% и +13,79% соответственно; а прочностных свойств (C₁, C₂, B₁, B₂, S₁₂, S₂₃, I₁, I₂) в среднем на +4,92%. Данный факт можно объяснить тем, что, с уменьшением ширины ламели происходит увеличение площади контакта фаз, составляющих материал, а также увеличение пенетрации связующего С-1 в массу древесного материала.

Выводы

1. Показана возможность изготовления структурно-ориентированного древесно-композиционного материала с карданолсодержащей эпоксидной матрицей.
2. Установлено, что полученный композит можно отнести к трансверсально изотропным материалам.
3. Получены закономерности влияния независимых факторов на зависимые переменные, в виде полиномов 1-ой и 2-ой степени.
4. Найдены рациональные значения технологических факторов, позволяющие по существующей технологии изготовить древесный композит с заданными характеристиками в пределах исследованной области факторного пространства.
5. Древесный композит №20, 21 полученный в результате оптимизации, композиционной функции, соответствуют до 50,7% и 89,4% заявленным характеристикам.
6. Установлено, что уменьшение поперечного сечения ламели приводит к повышению прочностных характеристик СОДКМ в среднем на 4,95% и уменьшению водопоглощения на 14,94%.

Глава 5.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ, ГИБРИДНЫХ СТРУКТУРНО-ОРИЕНТИРОВАННЫХ ДРЕВЕСНО-КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО С КАРДАНОЛСОДЕРЖАЩИМ ОСНОВАНИЕМ МАННИХА

5.1 Исследование влияния компонентного состава на свойства слоистых, гибридных структурно-ориентированных древесно-композиционных материалов на основе эпоксидного связующего с карданолсодержащим основанием Манниха

5.1.1 Получение слоистых, гибридных структурно-ориентированных древесно-композиционных материалов на основе эпоксидного связующего с карданолсодержащим основанием Манниха

Для получения слоистых, гибридных структурно-ориентированных древесно-композиционных материалов на основе эпоксидного связующего с карданолсодержащим основанием Манниха были подготовлены и изготовлены исходные компоненты №1-9, из которых материалы Cf, Gf и Af были получены впервые (Таблица 5.1) [50].

Угле-, стекло- и арамидная ткань были выбраны в виду их большого распространения среди армирующих элементов, используемых для изготовления полимерных композиционных материалов.

Таблица 5.1 – Физико-механические свойства листовых материалов №1-20

Тип материала	Обозначение	Свойства материалов		
		D _i , кг/м ³	WA _i , %	E _i , ГПа
Исходные	W	1445	15,91%	8,24
	Cf	1589	0,37%	36,70
	Gf	1904	0,71%	6,81
	Af	1317	1,69%	15,56
	Plm	979	0,05%	0,76
	Phm	960	0,13%	1,19
	Pc	1215	0,33%	3,07
	Re	1037	0,11%	0,01
	Ti	4505	0,01%	79,20
Слоистые, гибридные	W/Cf	1413	10,58%	18,14
	W/Gf	1194	10,64%	13,54
	W/Af	1088	13,37%	6,43
	W/Plm	1076	7,10%	1,62
	W/Phm	1065	5,94%	1,71
	W/Pc	1187	13,15%	4,80
	W/Re	1115	9,41%	0,38
	W/Ti	2054	5,22%	15,79
	W/Cf/Pc/Ti	1815	3,75%	7,86
	W/Af/Re/Ti	1614	3,11%	0,69
	W/Gf/Phm/Ti	1515	1,96%	4,66

Примечание: W – СОДКМ №23; Cf – углепластик; Gf – стеклопластик; Af – органопластик; Plm – полиэтилен низкого давления; Phm – высокомолекулярный полиэтилен; Pc – поликарбонат листовой, монолитный; Re – резина каландровая; Ti – титан листовой.

Общая технология изготовления листов пластиков Cf, Gf и Af:

1. Перед приготовлением связующего С-1, температуру компонентов (эпоксидно-диановой смолы и фенолкамина 1.2) довели до 20 °С. Связующее приготавливали путем смешения в течение 1 минуты, в выбранном соотношении

(А:Б|100:50). Ткани предварительно нарезались на квадраты, соответствующие внутреннему размеру пресс-формы.

2. Связующее шпателем наносили на ткани, с одной стороны. Расход связующего, равный 125 г/м^2 , был выбран таким образом, что после процесса изготовления образцов содержание эпоксидной матрицы в последних составляло $\approx 25\%$ массовых.

3. Затем листы тканей с нанесенным связующим укладывали в холодную пресс-форму плоскопараллельно друг другу и дну формы.

4. Далее пресс-форму помещали в предварительно разогретый до температуры 90°C пресс и начинали процесс трех-стадийного прессования.

5. На первой стадии, в течение 2 минут, набирали давление $2,5 \text{ МПа}$. После набора необходимого значения в течение 5 минут разогревали пресс-форму до температуры 100°C .

6. На второй стадии прессования при температуре 100°C и давлении $2,5 \text{ МПа}$ проводили выдержку в течение 15 минут.

7. Третья стадия прессования – охлаждение пресс-формы с заготовкой при заданном давлении $2,5 \text{ МПа}$ до температуры 30°C за 60 минут.

8. Для снятия остаточных напряжений в материале после его пьезотермической обработки, заготовки пластиков извлекали из пресс-формы и кондиционировали в течение суток при температуре $20\text{-}25^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха $65\pm 5\%$.

Технология изготовления листов древесно-композиционного материала W (СОДКМ №23):

Листы древесно-композиционного материала W (Рисунок 5.1) толщиной 2 мм, изготавливались по описанной в разделе 4.1.1 технологии и значениями технологических факторов R_b , T_b и τ_b , найденных в результате оптимизации целевой функции (см. раздел 4.2), ширина ламелей с нанесенным связующим, как и в случае с СОДКМ №22, составила 5,0 мм.

После изготовления СОДКМ №23 содержание карданолсодержащей эпоксидной матрицы составило от 25% массовых до 30% массовых, а также можно

отметить, что ламели в процессе пьезо-термической обработки пропитались связующим С-1 значительно, но не равномерно (Рисунок 5.1), данный факт объясняет различное содержание карданолсодержащей полимерной матрицы в СОДКМ №23 (опыт с повторением) и может быть связан со строением микроструктуры древесины каждой отдельно взятой ламели.



Рисунок 5.1 – Образец СОДКМ (опыт №23)

Модификация поверхности полиэтилена

Полиэтилен является трудносклеиваемым материалом, потому что он обладает низкой поверхностной энергией (поверхность полиэтилена лиофобна). Для получения активированной поверхности полиэтилена используют различные

способы и подходы (кэширование, механическая обработка, химическая обработка, физическая обработка).

Был выбран физический способ модификации поверхности полиэтилена в связи с тем, что данный способ является самым распространенным по причине того он менее трудоемок, обеспечивает хорошую лиофилизацию поверхности и эффект модификации сохраняется на довольно продолжительном промежутке времени.

Перед модификацией поверхности образцы материалов были обработаны шлиф-кругом с зернистостью P250 и обезжирены. Обработка P1m и P1m производилась плазмой высокочастотного емкостного разряда пониженного давления (ПВЕР НД). Особенностью данного вида разряда является бомбардировка поверхности обрабатываемого материала потоком низкоэнергетических ионов с энергией до 100эВ и плотностью ионного тока до 1,5 А/м². Эффект модификации зависит от множества входных параметров, таких как мощность разряда, давление, межэлектродное расстояние, состав плазмообразующих газов и т.п. Для придания гидрофильных свойств в качестве плазмообразующего газа используется воздух, содержащий в себе кислород. Благодаря бомбардировке кислородом на поверхности происходит плазмохимическая реакция с образованием полярных групп, которые и ответственны за повышение гидрофильности (Рисунок 5.2) [42, 105].

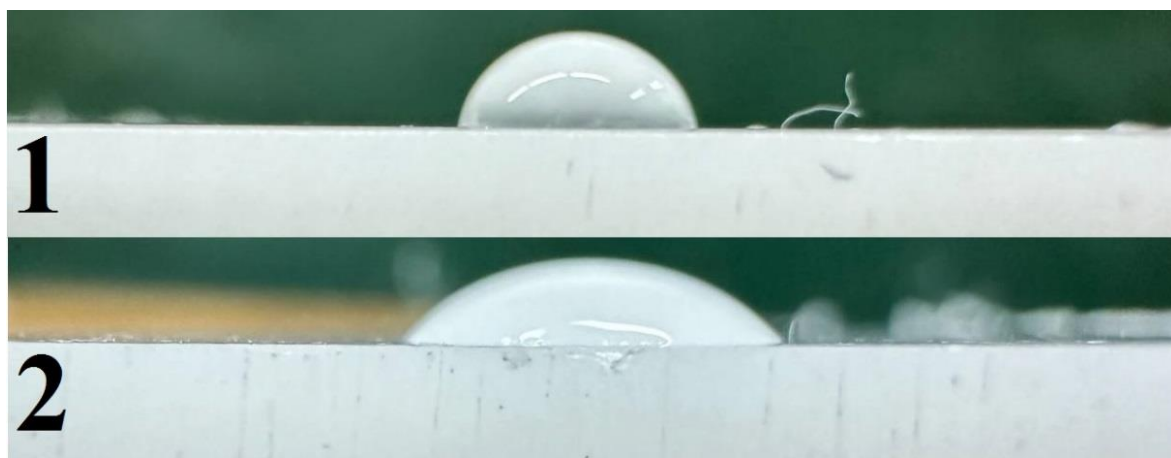


Рисунок 5.2 – Капля воды на поверхности высокомолекулярного полиэтилена ПЭ-500: 1 – до обработки ПВЕР НД; 2 – после обработки ПВЕР НД

После обработки материалов Plm и Phm была измерена адгезия связующего С-1 к модифицированным поверхностям. Адгезию связующего к поверхностям материалов определяли с помощью механического адгезиметра АМЦ-1 по ГОСТ 27325, поверхность материалов предварительно механически обрабатывали на шлиф-круге зернистостью Р250, обеспыливали и обезжиривали. Результаты испытаний представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Адгезионная прочность клеевого соединения связующего С-1 и материалов Plm и Phm

Материал	Адгезия σ_A , МПа	Вид и % разрушения
Plm	3,0	Адгезионное, 100%
Phm	3,0	Адгезионное, 100%

Стоит отметить, что эффект модификации поверхности сохраняется на протяжении 6 месяцев с момента обработки поверхности плазмой.

Общая технология изготовления листов слоистых, гибридных древесных композитов с карданолсодержащей эпоксидной матрицей (W/Cf, W/Gf, W/Af, W/Plm, W/Phm, W/Pc, W/Re, W/Ti, W/Cf/Pc/Ti, W/Af/Re/Ti, W/Gf/Phm/Ti):

1. Перед приготовлением связующего С-1, температуру компонентов (эпоксидно-диановой смолы и фенолкамина 1.2) доводили до 20 °С. Связующее приготавливали путем смешения в течение 1 минуты, в выбранном рабочем соотношении (А:Б|100:50), материалы предварительно нарезались на квадраты, соответствующие внутреннему размеру пресс-формы.

2. Поверхность склеиваемых материалов была механически обработана шлиф-кругом с зернистостью Р250, а затем обезжирена (исключением являлись листы полиэтилена).

3. Связующее шпателем наносили на материалы, со стороны склеивания, расход составил – 125г/м².

4. Затем листы материалов с нанесенным связующим укладывали в холодную пресс-форму плоскопараллельно друг другу и дну формы.

5. Далее пресс-форму помещали в пресс и начинали процесс одностадийного прессования, давление 2,5 МПа, температура 25-30°C время прессования 240 минут.

6. Для снятия остаточных напряжений в материале после его обработки давлением, заготовки гибридов извлекали из пресс-формы и кондиционировали в течение суток при температуре 20-25°C и относительной влажности воздуха $65 \pm 5\%$.

5.1.2 Изучение влияния компонентного состава на свойства слоистых, гибридных структурно-ориентированных древесно-композиционных материалов на основе эпоксидного связующего с карданолсодержащим основанием Манниха

Для решения задач по нахождению зависимости состав-свойство традиционно исследователи используют экспериментально-статистические модели, построенные с помощью метода симплексных решеток [6, 48].

Для нахождения зависимости *состав-свойство* полученных гибридных ДКМ, с учетом большого количества компонентов, ограничением по толщине используемых материалов, а также технико-технологическими ограничениями, связанными с закрытым типом пресс-формы, было решено использовать линейную экспериментально-статистическую модель в виде полинома первой степени (Формула 5.1).

$$y_j = b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_3 + \dots + b_i \cdot x_i, \quad (5.1)$$

где x_i – объемное содержание i -го компонента в материале, $i = 1, 2, 3, \dots, 9$,

$$\sum_1^i x_i = 1;$$

b_i – линейный коэффициент i -го компонента;

y_j – свойство i -го материала, $j = (D_i, WA_i, E_i)$.

Свойства материалов (D_i, WA_i, E_i), представленные в таблице 5.1, были нормированы так, чтобы $y_{D_i}, y_{WA_i}, y_{E_i} \in (0; 1)$, результаты перенормировки данных представлены в план-матрице эксперимента (Таблица 5.3).

Таблица 5.3 – Нормированное, объемное содержание компонентов
и физико-механические свойства материалов №1-20

Содержание компонентов в материале									Свойства		
X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	X ₉	Y _{Di}	Y _{W_{Ai}}	Y _{Ei}
1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,139	1,000	0,104
0,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,180	0,023	0,463
0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,268	0,045	0,086
0,00	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,103	0,106	0,196
0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,008	0,003	0,010
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,003	0,008	0,015
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	0,075	0,021	0,039
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00	0,025	0,007	0,000
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	1,000	0,000	1,000
0,75	0,25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,130	0,665	0,229
0,78	0,00	0,22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,069	0,668	0,171
0,78	0,00	0,00	0,22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,039	0,840	0,081
0,56	0,00	0,00	0,00	0,44	0,00	0,00	0,00	0,00	0,035	0,446	0,020
0,57	0,00	0,00	0,00	0,00	0,43	0,00	0,00	0,00	0,033	0,373	0,022
0,68	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,32	0,00	0,00	0,067	0,826	0,061
0,56	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,44	0,00	0,047	0,591	0,005
0,69	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,31	0,311	0,328	0,199
0,45	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22	0,00	0,20	0,243	0,236	0,099
0,35	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,43	0,14	0,187	0,195	0,009
0,31	0,00	0,07	0,00	0,00	0,48	0,00	0,00	0,13	0,159	0,123	0,059

По результатам анализа данных, представленных в таблице 5.3, были найдены линейные коэффициенты уравнений описывающих зависимость свойств D_i , W_{Ai} и E_i от состава композиционного материала (Таблица 5.4).

Таблица 5.4 – Параметры полученных уравнений регрессии

Зависимые факторы	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	b_7	b_8	b_9	R^2
y_{Di}	0,066	0,185	0,259	0,096	0,006	-0,003	0,700	0,025	0,984	98,71
y_{WAi}	0,886	0,003	0,032	0,124	-0,016	-0,081	0,056	0,005	-0,133	89,25
y_{Ei}	0,048	0,460	0,106	0,186	0,006	-0,019	0,011	-0,054	0,905	90,30

Используя полученные коэффициенты, были найдены средние отклонения между экспериментальными и расчетными значениями свойств D_i , WA_i и E_i для материалов №1-20 и №18-20, результаты представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Расхождение расчетного значения свойств материалов от экспериментального (MAPE)

Для материалов	Δy_{Di}	Δy_{WAi}	Δy_{Ei}
№1-20	26,46%	2338,96%	2853,41%
№18-20	5,11%	66,05%	598,73%

Свойства WA_i и E_i зависят от компонентного состава композиционного материала – нелинейно, но можно сказать, что наибольший положительный вклад в свойство WA_i вносит компонент W , наибольший отрицательный вклад в данное свойство вносит компонент Ti . Наибольший положительный вклад в свойство E_i вносит компонент Ti , наибольший отрицательный вклад в данное свойство вносит компонент Re .

5.2 Альтернативные методы обработки данных

5.2.1 Машинное обучение, дерево решений и случайный лес

В качестве альтернативных методов анализа зависимости состав-свойство слоистых, гибридных древесных композитов, было решено использовать непараметрические методы машинного обучения – случайный лес и дерево решений.

Данные методы машинного обучения находят широкое применение при построении моделей зависимости физико-химических свойств материала от его состава. Эти методы позволяют выявлять сложные нелинейные закономерности без предварительных предположений о виде функциональной зависимости. Оба метода эффективно применяются для прогнозирования свойств материалов (твёрдость, прочность, теплопроводность и т.д.) на основе их химического состава и технологических параметров изготовления. Особенно актуально использование случайного леса, поскольку он устойчив к шуму и позволяет работать с большим числом факторов, часто встречающихся в экспериментальных материаловедческих данных [101, 103, 104].

Дерево решений (Decision Tree) – это непараметрический алгоритм машинного обучения, представляющий собой иерархическую структуру из узлов, ветвей и листьев. Каждый внутренний узел соответствует проверке значения определённого признака (например, концентрации компонента), рёбра – возможным исходам проверки, а листья – конечному прогнозу (классификация или численное значение).

Преимущества:

- высокая интерпретируемость;
- возможность работы с числовыми и категориальными данными;
- не требует масштабирования.

Недостатки:

- склонность к переобучению;

- нестабильность: малые изменения в данных могут привести к значительному изменению структуры дерева.

Случайный лес (Random Forest) представляет собой ансамблевый метод, основанный на построении множества деревьев решений и усреднении их результатов. При обучении каждого дерева используется случайная подвыборка из исходных данных (метод Bootstarp) и случайное подмножество признаков, что обеспечивает большую обобщающую способность модели [83, 93, 100].

Преимущества:

- повышение точности и устойчивости прогноза;
- уменьшение вероятности переобучения;
- оценка важности признаков.

Недостатки:

- более высокие вычислительные затраты;
- снижение интерпретируемости по сравнению с одиночным деревом.

Оценка качества моделей проводится с использованием следующих показателей: средняя абсолютная ошибка, среднеквадратичная ошибка, коэффициент детерминации.

Для материаловедческих задач важна также величина относительной погрешности (отклонение предсказанных значений относительно экспериментальных).

Древовидные методы помогают раскрывать сложные зависимости «состав–свойства», сокращая время и стоимость экспериментальных исследований.

5.2.2 Результаты вычислительного эксперимента

Реализовать данные методы было решено с помощью скрипта (Приложение 4), написанного на языке Python в среде VSCode (характеристики программного обеспечения приведены в разделе 2.2, главы 2 настоящего исследования) (Рисунок 5.3).

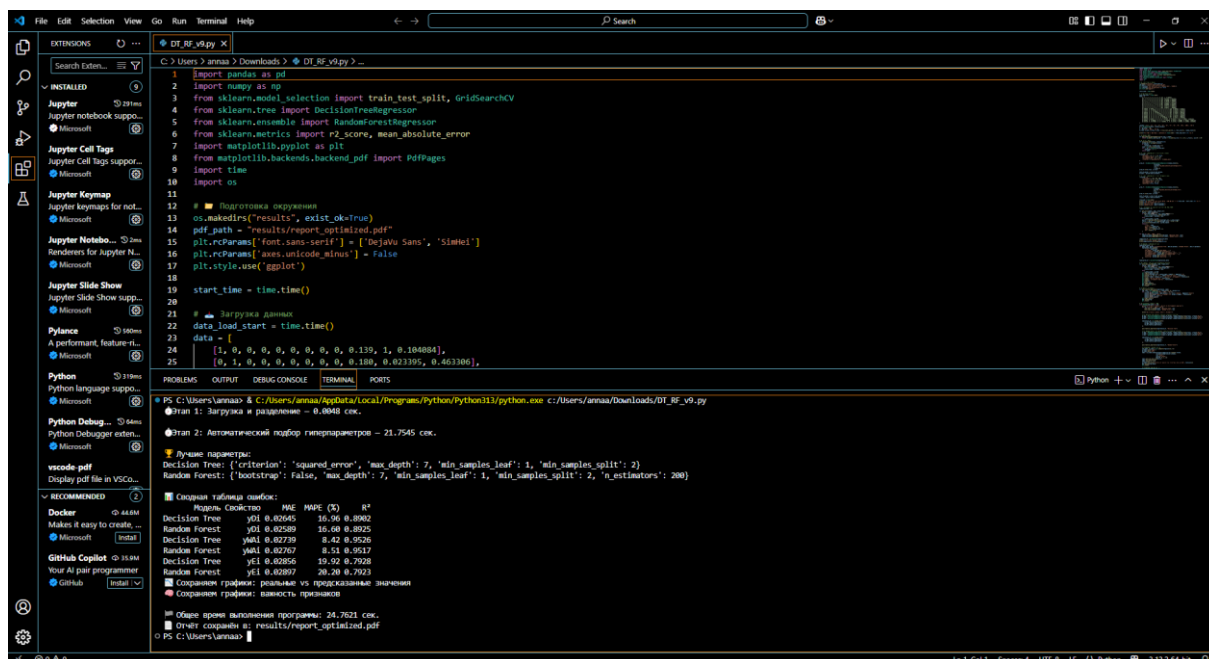


Рисунок 5.3 – Скриншот реализации скрипта в среде VSCode на языке python

В результате реализации скрипта (Приложение 4) на электронно-вычислительной машине (характеристики приведены в разделе 2.2 главы 2 настоящего исследования) были найдены локальные минимумы для каждой обучаемой модели по каждому свойству приведены в приложении 5 и таблице 5.6.

Критериями для оптимизации являются коэффициент детерминации и средняя абсолютная ошибка, выраженная в процентах (MAPE).

Таблица 5.6 – Сравнение результатов вычислительного эксперимента с линейной экспериментально-статистической моделью из раздела 5.1.2

Модель	Отклонение расчетных значений от экспериментальных для всей выборки (MAPE), %				Коэффициент детерминации
	Δy_{Di}	Δy_{Wai}	Δy_{Ei}	$\Delta Y_{\text{среднее}}$	
Линейная экспериментально- статистическая из раздела 5.1.2	26,46	2338,96	2853,41	1739,61	1,00
Дерево решений	16,96	8,42	19,92	15,10	0,8785
Случайный лес	16,60	8,51	20,20	15,10	0,8788

Выводы

1. Получены новые, слоистые, гибридные древесно-композиционные материалы, изучены их свойства;

2. Получены закономерности влияния состава на свойства, в виде полинома 1-ой степени;

3. Показано, что непараметрическая модель машинного обучения – дерево решений, использованная для выявления влияния состава на свойства гибридных слоистых композитов показывает наилучшие результаты с использованием следующих параметров:

- максимальная глубина дерева = 7;
- минимальное количество образцов, необходимое для разделения узла = 2;
- минимальное число образцов, необходимое для листового узла: 1.

4. Показано, что непараметрическая модель машинного обучения – случайный лес, использованная для выявления влияния состава на свойства гибридных слоистых композитов показывает наилучшие результаты с использованием следующих параметров:

- количество деревьев в лесу = 200;
- глубина каждого дерева = 7;
- минимальное количество образцов, необходимое для разделения узла = 2;
- минимальное число образцов, необходимое для листового узла: 1.

Глава 6.

АПРОБАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ, ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИНВЕСТИЦИОННОГО ПРОЕКТА И ПРЕДОТВРАЩЕННЫЙ ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ УЩЕРБ

6.1 Промышленная апробация результатов исследования

На основании полученных результатов можно считать, что фенолкамин 1.2 и связующее на его основе С-1 являются перспективными для производства древесно-композиционных материалов и могут быть рекомендованы для изготовления опытно-промышленной партии древесного композита.

По результатам исследований получен патент РФ на изобретение № 2832284 «Способ изготовления структурно-ориентированного древесно-композиционного материала» от 23.12.2024 [47].

Опытно-промышленный синтез фенолкамина 1.2 в количестве 1,0 тонна был проведен в цехе №13 ПАО «Уралхимпласт» в реакторе поз.108/2. При выпуске опытно-промышленной партии фенолкамина 1.2 (Кардамин Д-1.2) никаких отклонений от технологического процесса не выявлено.

Значения свойств опытно-промышленной партии Кардамин Д-1.2 соответствует требованиям, указанным в таблице 3.1 главы 3 настоящей работы.

Показатели качества готового продукта представлены в таблице 6.1. Данный синтез подтвержден актом выпуска опытно-промышленной партии Кардамин Д-1.2 (Приложение 2).

Опытно-промышленные испытания связующего С-1, состоящего из эпоксидно-диановой смолы (УД-128) и фенолкамина 1.2 (Кардамин Д-1.2), взятых в соотношении 100:50 м.ч. соответственно, для производства СОДКМ №22 были проведены на ООО «Вагонский деревообрабатывающий завод» на технологической линии производства ДСтП с прессом ДО-844.

В результате выпуска опытно-промышленной партии СОДКМ №22 толщиной 100 мм из лущеного березового шпона по Е 750х750х1,5, ГОСТ 99 со связующим С-1 по технологическим параметрам, изложенным в разделе 4.3 настоящей работы.

Таблица 6.1 – Свойства опытно-промышленной партии карданолсодержащего основания Манниха Кардамин Д-1.2

Показатель	Проектная норма	Фактическое значение
Внешний вид	Однородная прозрачная жидкость без механических включений	Соответствует
Динамическая вязкость, при 25°C	2000-3000	2100
Аминное число, мгКОН/г	350-400	355
Массовая доля воды, %, не более	2,0	0,3
Свободный карданол, %, не более	10,0	8,0
Гарантийный срок хранения, при 23±2°C, год, не менее	1,0	Соответствует

При выпуске опытно-промышленной партии СОДКМ №22 никаких отклонений от технологического процесса не выявлено. Свойства опытно-промышленной партии СОДКМ №22 представлены в таблице 6.2. Выпуск опытно-промышленной партии СОДКМ №22 подтвержден актом выпуска (Приложение 3).

Таблица 6.2 – Свойства опытно-промышленной партии СОДКМ №22.

Показатель	СОДКМ №22
¹ Плотность, кг/м ³	1450
¹ Водопоглощение, %	5,87
¹ Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,224
¹ Разрушающее напряжение при сжатии, МПа, (вдоль оси 1) ²	152,1
¹ Разрушающее напряжение при растяжении, МПа, (вдоль оси 1) ²	143,4
¹ Разрушающее напряжение при изгибе, МПа, (вдоль оси 1) ²	6,9
¹ Модуль упругости при изгибе, ГПа, (вдоль оси 1) ²	8,31
¹ Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа, (в плоскости 1-2) ²	50,3
¹ Ударная вязкость, кДж/м ² (вдоль оси 1) ²	1392

Приложение: ¹ – испытание проводились в соответствии со стандартами и условиями, указанным в разделе 2.3 главы 2 настоящего исследования; ² – согласно рисунку 4.1, раздела 4.1.1, главы 4 настоящего исследования.

В ходе проведения данного исследования и апробации его результатов были разработаны общая блок-схема (Рисунок 6.1) и технологическая схема (Рисунок 6.2) производства феналкамина 1.2, СОДКМ №22 и слоистых, гибридных композиционных материалов на его основе. На рисунке 6.1 приведены сырьевые цепочки, производственные этапы, позиции оборудования. На рисунке 6.2 показаны основные единицы оборудования, материальные линии потоков сырья/ресурсов. Экспликация основного оборудования представлена в таблице 6.3.

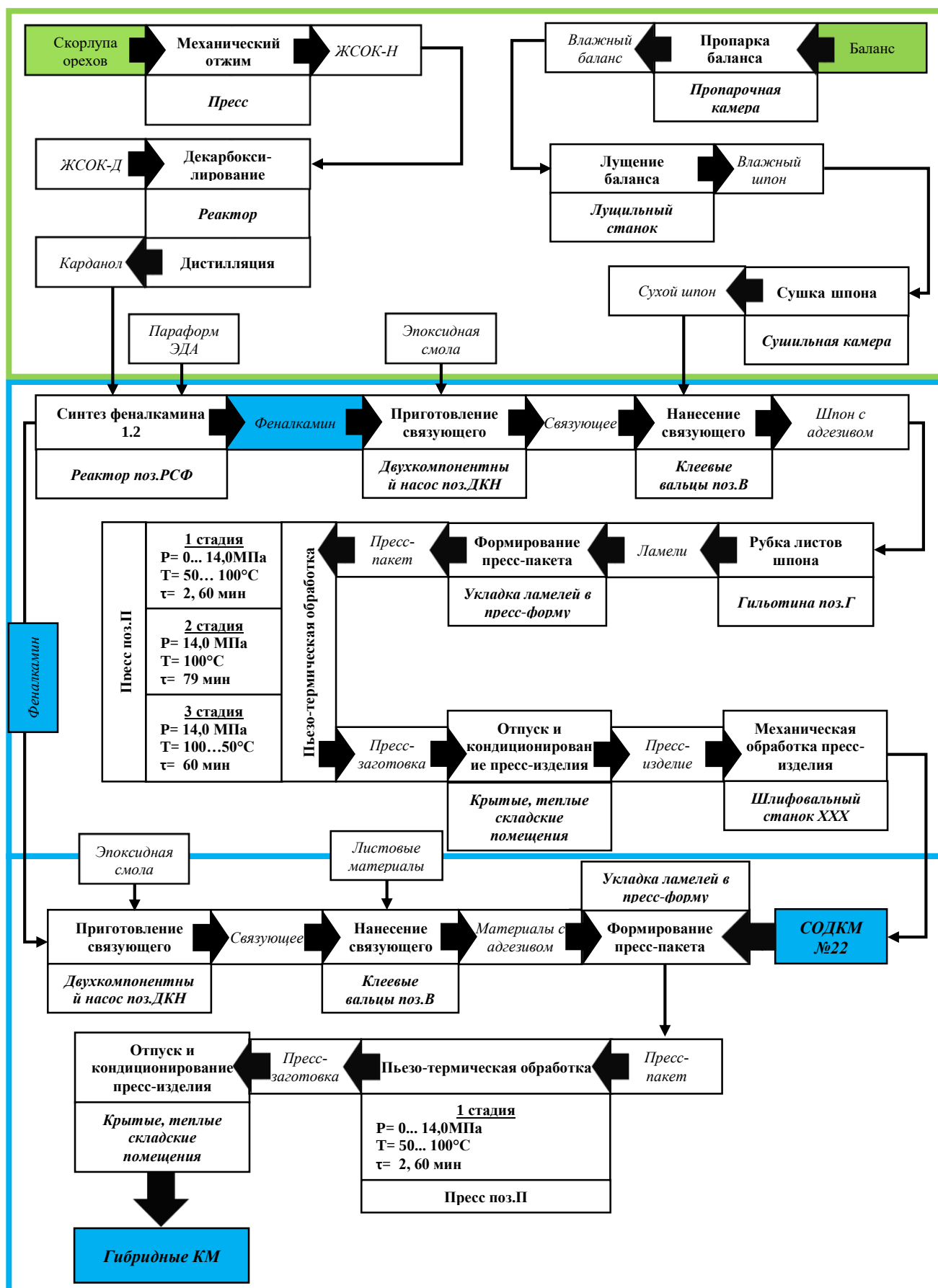


Рисунок 6.1 – Блок схема производства феналкамина 1.2, СООДКМ №22 и слоистых, гибридных КМ

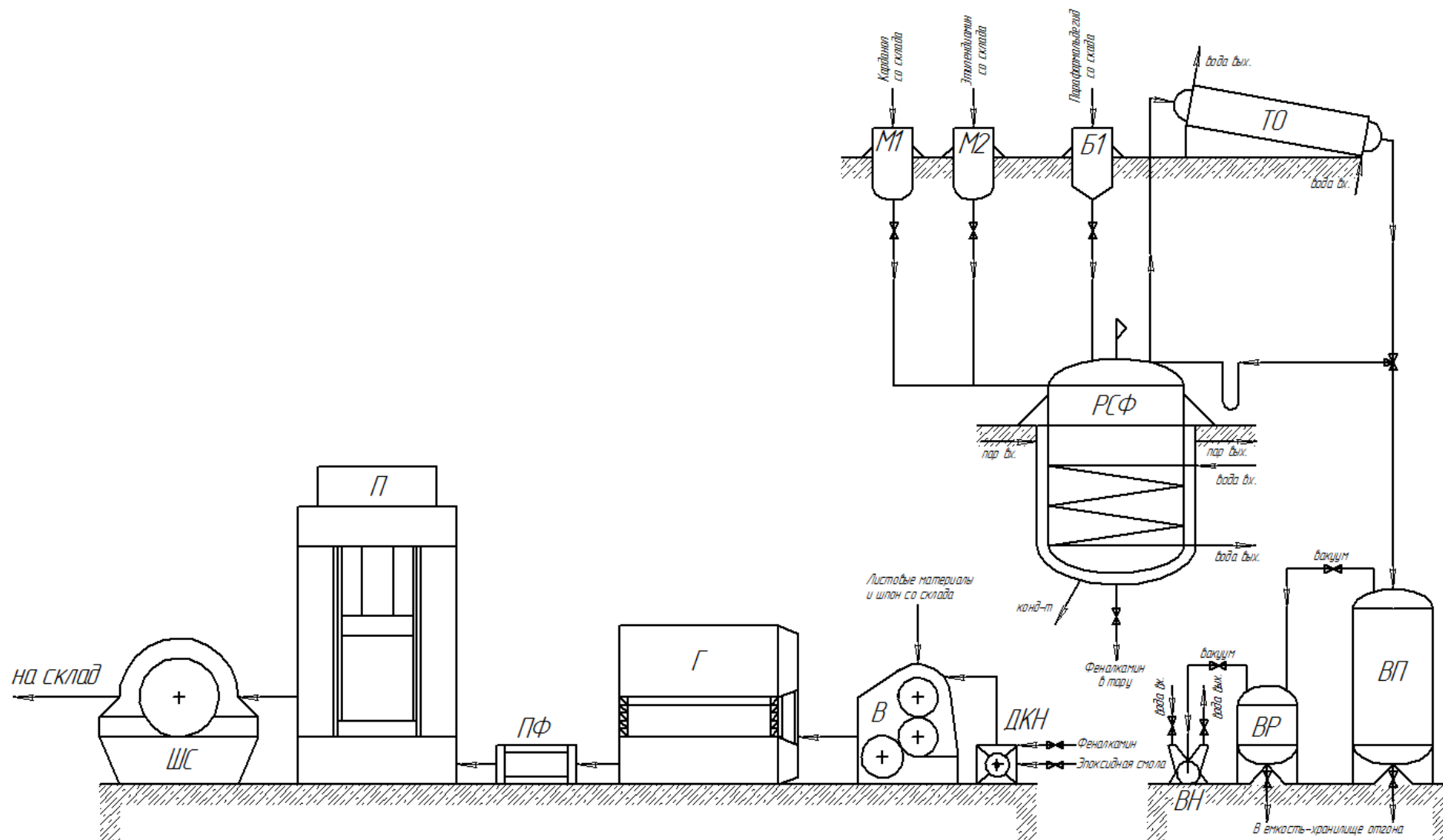


Рисунок 6.2 – Технологическая схема производства фенолкамина 1.2, СОДКМ №22 и слоистых, гибридных КМ

Таблица 6.3 – Экспликация основного оборудования из рисунка 6.2

Обозначение на чертеже	Наименование оборудование	Кол-во
РСФ	Реактор синтеза фенолкамина	1
ТО	Кожухотрубчатый теплообменник	1
М1	Мерник карданола	1
М2	Мерник этилендиамина	1
Б1	Бункер параформальдегида	1
ВП	Вакуум-приемник	1
ВР	Вакуум-ресивер	1
ВН	Водокольцевой вакуумный насос	1
В	Трех-валковые клеенаносящие вальцы	1
Г	Гильотина гидравлическая	1
ПФ	Пресс-форма	2
П	Пресс гидравлический с электрообогревом	1
ШС	Односторонний шлифовальный станок	1
ДКН	Двухкомпонентный мембранный насос	1

6.2 Оценка эффективности инвестиционного проекта

Оценка эффективности инвестиционного проекта «Производство материала СОДКМ №22» проводилась в соответствии с рекомендациями изученной учебно-методической литературы [65, 67].

Производство материала СОДКМ №22 планируется организовать на территории и в рамках действующего предприятия компании ПАО «Уралхимпласт» в городе Нижний Тагил.

В таблице 6.4 приведены исходные данные для финансово-экономических расчетов.

Таблица 6.4 – Исходные данные для финансово-экономических расчетов

Наименование показателя	Единица измерения	Величина
Годовой выпуск материала СОДКМ №22	м ³	500
Индекс рентабельности продукции	%	30,0
Срок жизни инвестиций	лет	12
Налог на прибыль (2025 г)	%	25
Среднегодовой темп инфляции	%	9,25
Коэффициент степени риска	-	1,2
Величина общехозяйственных расходов (% от стоимости переработки: цеховая себестоимость за вычетом материальных затрат на сырье, материалы, электроэнергию)	%	10
Затраты по статье «Коммерческие расходы», % от производственной себестоимости	%	5

Срок осуществления проекта определяется исходя из предпроизводственного периода и периода производства продукции. В сумме это время составляет экономический срок жизни инвестиций.

Предпроизводственный период определяется продолжительностью проектно-изыскательских работ и срока строительства объекта. Период производства продукции охватывает время освоения производственной мощности и работы объекта на полную мощность.

– проектно-изыскательские работы, лет	0,50
– строительство объекта, лет	1,50
– освоение производственной мощности: (75%), лет	1,00
– работа на полную мощность (100%), лет	9,00
Общий период производства исходя из срока службы ведущего оборудования, лет	10,00
Общий срок жизни инвестиций, лет	12,00

Результаты финансово-экономических расчетов приведены в виде таблиц в (Приложение 6) и сведены в итоговую таблицу 6.5, а также представлены графиками (Рисунок 6.3, 6.4).

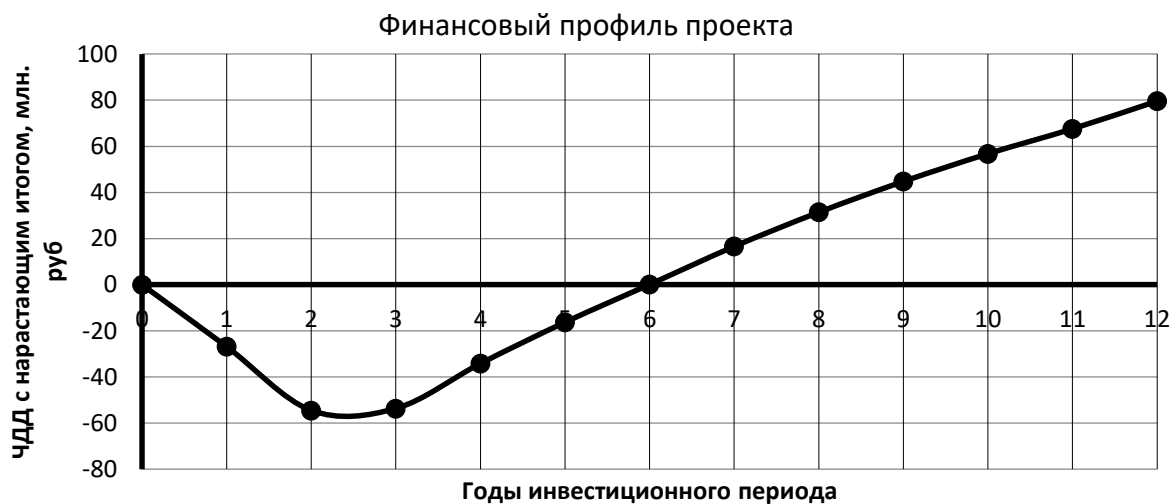


Рисунок 6.3 – Финансовый профиль проекта

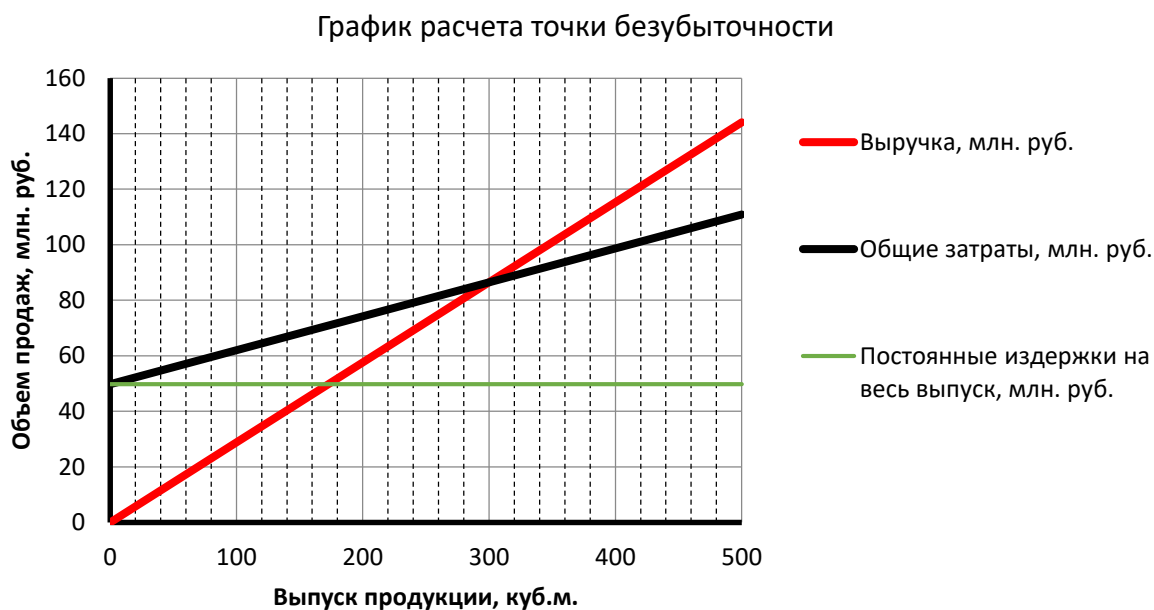


Рисунок 6.4 – График расчета точки безубыточности

По результатам этих расчетов можно сделать вывод, что проект является целесообразным. Из рисунка 6.1 видно, что через 6,0 лет реализации проекта учредители начнут получать прибыль.

Таблица 6.5 – Основные технико-экономические показатели
инвестиционного проекта

Наименование показателей	Единица измерения	Величина
Годовая производительность:	куб.м.	500
Объем продаж (100 % год)	млн руб	144,122
Объем продаж (за весь срок проекта 1+9 лет)		1 405,194
Общая сумма капитальных вложений		91,246
Собственные капитальные вложения		82,121
Численность всех работающих	чел.	50
Численность рабочих		42
Производительность труда одного рабочего	млн руб/чел.	3,431
Производительность труда одного работающего		2,882
Фонд заработной платы всех работающих	млн руб.	39,922
Фонд заработной платы рабочих		31,684
Среднемесячная заработная плата одного рабочего	руб.	62 865,48
Среднемесячная заработная плата одного работающего		66 536,47
Полная себестоимость единицы продукции	тыс. руб.	221,727
Отпускная цена единицы продукции	тыс. руб.	288,245
Чистый дисконтированный доход нарастающим итогом	млн руб	0,112
Справочно:		
Индекс рентабельности продукции	%	30,0%
Индекс рентабельности инвестиций	%	1,14
Точка безубыточности	нат. ед/год	300
Срок окупаемости инвестиций	лет	6,0
Срок жизни инвестиций	лет	12
Значение ставки дисконтирования	%	11,1
Внутренняя норма прибыли	%	15,0
Максимальный денежный отток	млн руб.	54,48

6.3 Предотвращенный экологический ущерб

В настоящем разделе приведены расчеты размера ущерба, причиненного атмосферному воздуху при синтезе компонента Кардамин Д-1.2, связующего «С-1» в сравнении с такими связующими, как «ЛБС-1», первый сорт [28] (данное связующее имеет наибольшее распространение при изготовлении древесных композитов).

В связи с отменой приказа Госкомэкологии России от 30.12.1999 № 816, введившим в действие «Методику определения предотвращенного экологического ущерба» [35] и рекомендациями, изложенными в письме Минприроды России [34], для расчета экологического ущерба атмосферному воздуху использовалась методика, утвержденная приказом Минприроды России от 28.01.2021 № 59 «Об утверждении Методики исчисления размера вреда, причиненного атмосферному воздуху как компоненту природной среды» (зарегистрирован Минюстом России 05.02.2021, регистрационный № 62400) [37].

Синтез связующих осуществляется на химических предприятиях, которые, согласно Постановлению Правительства РФ от 31.12.2020 № 2398 (редакция от 18.12.2024) [53], относятся к I категории объектов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду.

Размер ущерба, причиненный атмосферному воздуху, рассчитан в соответствии с рекомендациями, представленными в методике [37], по формуле 6.1:

$$B_{\text{ОНМУ}} = \sum_{i=1}^n (H_i \cdot M_i \cdot K_{\text{ин}} \cdot K_{\text{опр}}), \quad (6.1)$$

где $B_{\text{ОНМУ}}$ – размер вреда, причиненный атмосферному воздуху как компоненту природной среды в результате выбросов загрязняющих веществ в период отсутствия неблагоприятных метеорологических условий, руб;

M_i – масса выброса i -го загрязняющего вещества в атмосферный воздух, тонн;

N_i – такса для исчисления размера вреда при выбросе i -ого загрязняющего вещества в атмосферный воздух, в руб. за тонну ($N_{\text{фенол}} = 500000$, руб, $N_{\text{спирт этиловый}} = 12292$, руб);

$K_{\text{охр}}$ – коэффициент особой охраны. Для территорий и объектов, находящихся под особой охраной в соответствии с законодательством Российской Федерации об особо охраняемых природных территориях, о природных лечебных ресурсах, лечебно-оздоровительных местностях и курортах, о территориях традиционного природопользования коренных малочисленных народов Севера, Сибири и Дальнего Востока Российской Федерации, об охране озера Байкал, а также водным и лесным законодательством, принимается равным 2. Для иных территорий и объектов коэффициент принимается равным 1;

$K_{\text{ин}}$ – коэффициент, учитывающий фактическое изменение потребительских цен на товары и услуги в Российской Федерации. На 2024 год, $K_{\text{ин}} = 111,5\%$, в случае химического предприятия занимающегося выпуском химической продукции (код 20) [53].

Для удобства расчетов годовой выпуск, равный 66,458 тонн/год, химическим предприятием Уральского экономического района продуктов Кардамин Д-1.2 и «ЛБС-1» каждого был принят, исходя из годовой потребности компонента Кардамин Д-1.2, требующегося для изготовления 500 м³ материала СОДКМ №22.

Результаты расчета ущерба, причиненного атмосферному воздуху от выбросов загрязняющих веществ в Уральском экономическом районе, приведены в таблице 6.6.

Таблица 6.6 – Вред, причиненный атмосферному воздуху

Загрязняющее вещество	Содержание в «ЛБС-1» (первый сорт), %	M_i , тонн/год	N_i , руб.	$K_{\text{ин}}$, %	$K_{\text{охр}}$	$V_{\text{онму}}$, млн. руб./год
Фенол	9	5,981	500000	111,5	1	3,699
Спирт этиловый	40	28,583	12292			

Выводы

1. Показана возможность промышленного выпуска компонента связующего С-1 – карданолсодержащего основания Манниха – Кардамин Д-1.2 и структурно-ориентированного древесно-композиционного материала СОДКМ №22 с его использованием;

2. Разработана принципиальная технологическая схема синтеза фенолкамина Кардамин Д-1.2, получения СОДКМ №22 и гибридов на его основе.

3. Показано что инвестиционный проект «Производство материала СОДКМ №22» является целесообразным:

- срок окупаемости инвестиций составляет 6,0 лет;
- индекс рентабельности инвестиций составляет 1,14;
- внутренняя норма прибыли составляет 14,6%.

4. Показано, что использование карданола в качестве сырья для синтеза фенолкамина как компонента древесно-композиционного материала, предотвращает ущерб атмосферному воздуху.

5. Показано, что разработанный и апробированный древесный композит является экологически чистым и может быть использован в качестве конструкционного, общеконструкционного, инженерного, дизайнерского материала, расширяющего номенклатуру и ассортимент существующих древесных композитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Апробирован и верифицирован метод определения амин-протон эквивалентного веса (АНЕВ) карданолсодержащих оснований Манниха через температуру стеклования отверждённой композиции, найденную методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Полученное значение АНЕВ = 93,5 г/экв для феналкамина 1.2 подтверждено спектральными методами анализа (ИК и ЯМР), что позволяет точно рассчитывать стехиометрическое соотношение компонентов при формировании эпоксидного связующего.

2. Впервые получен и исследован новый экологически чистый древесно-композиционный материал общеконструкционного назначения – структурно-ориентированный древесно-композиционный материал (СОДКМ) на основе эпоксидного связующего с карданолсодержащим основанием Манниха («Кардамин Д-1.2»).

3. Установлено и доказано, что полученные древесные композиты относятся к трансверсально-изотропным композиционным материалам, что подтверждено статистическим анализом механических свойств в различных осях и плоскостях симметрии (оси 2 и 3 статистически не различимы по прочностным характеристикам).

4. Разработан метод синтеза карданолсодержащего основания Манниха «Кардамин Д-1.2» с заданными проектными нормами.

5. Показано, что трехслойная березовая фанера, полученная на связующем С-1 (феналкамин 1.2) превосходит по эксплуатационным характеристикам фанеру, полученную с феналкаминами 2.2 и 3.1. Показано что КЭМ по своим физико-механическим свойствам превосходит эпоксидную матрицу, полученную с использованием ПЭПА.

6. Создана и оптимизирована технология получения СОДКМ с использованием лущёного березового шпона, одноосной ориентации ламелей и пьезо-термической обработки в закрытой пресс-форме. Оптимальные параметры: давление 14 МПа, температура 100 °С, время выдержки 79 мин. Уменьшение

ширины ламели с 20 мм до 5 мм повысило прочностные характеристики в среднем на 4,9 % и снизило водопоглощение на 14,9 %.

7. Построены регрессионные модели (полиномы 1–2 степени), описывающие зависимости физико-механических свойств СОДКМ от технологических факторов (давление, температура, время прессования),. Модели адекватны ($R^2 \geq 0,50$; $P \leq 0,05$) и позволяют целенаправленно управлять свойствами материала.

8. Получены и исследованы новые слоистые гибридные композиты на основе СОДКМ, включая комбинации с угле-, стекло-, арамидными тканями, полимерами (ПЭ, ПК, резиной) и титаном. Построены регрессионные модели (полином 1 степени), описывающий зависимость физико-механических свойств гибридов от их компонентного состава. Наилучшие результаты по предсказанию свойств ($MARE \approx 15\%$) показали непараметрические методы машинного обучения: «Дерево решений» и «Случайный лес».

9. Выпуск опытно-промышленной партии «Кардамин Д-1.2» на ПАО «Уралхимпласт» подтверждает технологическую реализуемость процесса. Выпуск опытно-промышленной партии СОДКМ на ООО «Вагонский ДОЗ» подтверждает технологическую реализуемость процесса. Подтверждена экономическая целесообразность проекта: срок окупаемости 6 лет, индекс рентабельности инвестиций 1,14. Рассчитан предотвращённый экологический ущерб атмосферному воздуху: использование карданола в связующем позволило снизить потенциальный ущерб на сумму 7,4 млн руб./год.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ДКМ	– древесно-композиционный материал
ДсТП	– древесно-стружечная плита
ЖСОК-Д	– жидкость скорлупы ореха кешью декарбоксилированная
ЖСОК-Н	– жидкость скорлупы ореха кешью натуральная
ИК	– инфракрасный
ПВЕР НД	– плазма высокочастотного емкостного разряда пониженного давления
ПЭ	– полиэтилен
ПЭПА	– полиэтиленполиамин
СОДКМ	– структурно-ориентированный древесно-композиционный материал
С	– связующе
ТВО	– температурно-влажностная обработка
ЭДА	– этилендиамин
ЭС	– эпоксидная смола
ЯМР	– ядерно-магнитный резонанс
LVL	– брус из клееного шпона
MAPE	– средняя абсолютная ошибка, выраженная в процентах
OSB	– ориентированная стружечная плита
PSL	– пиломатериал с параллельными прядями
SCL	– структурированный композитный материал

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авторское свидетельство № 1707936 СССР. Способ получения метизола : заявл. 21.05.1990 : опубл. 10.05.1995 / В. Ф. Тимофеева, Э. В. Толстых, Р. С. Махатова [и др.] ; заявитель Казахский государственный университет им. С. М. Кирова, Стерлитамакский опытно-промышленный нефтехимический завод. – 1995.
2. Авторское свидетельство № 338094 СССР; МПК А61К 31/216, C07C 219/10, А61К 31/22, А61Р 25/22. Способ получения бис-(3,5-ди-трет-бутил-4-оксибензил)алкиламинов : заявл. 10.04.1970 : опубл. 15.01.1976 / Ф. М. Егидис, Е. К. Гребнюкова, Л. В. Глушкова [и др.]. – 1976.
3. Авторское свидетельство SU 883016 A1 СССР. Способ получения третичных экранированных оксибензиламинов : заявка № 2699035 : регистр. 19.12.1978 : опубл. 23.11.1981 / В. Н. Воронцова, Ф. Б. Гершанов, У. М. Джемилев ; заявитель Стерлитамакский нефтехимический завод. – 1981.
4. Адаменко, Н. А. Полимерные композиционные материалы : учебно-методическое пособие / Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова, А. В. Фетисов. – Волгоград : ВолгГТУ, 2016. – 96 с. – ISBN 978-5-9948-2150-3 : 100 экз.
5. Азаров, В. И. Химия древесины и синтетических полимеров : учебник для вузов / В. И. Азаров, А. В. Буров, А. В. Оболенская. – 3-е изд., стер. – Санкт-Петербург : Изд-во «Лань», 2021. – 620 с. – ISBN 978-5-8114-8320-4.
6. Ахназарова, С. Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии : учеб. пособие для хим.-технол. спец. Вузов / С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров. – 2-е изд. – М. : Высш. шк., 1985. – 327 с.
7. Бакас, С. Реконструкция составного лука Синташтинской культуры: обзор археологического эксперимента / С. Бакас, И. А. Семьян // Вестник ЮУрГУ. Серия «Социально-гуманитарные науки». – 2022. – Т. 22, № 1. – С. 34-42. – Doi: 10.14529/ssh220104/.
8. Баурова, Н. И. Применение полимерных композиционных материалов при производстве и ремонте машин : учебное пособие. – М. : МАДИ, 2016. – 264 с.

9. Блик, Ф. Ф. Получение 2,4,6,-три(диметиламинометил)фенола // Органические реакции. – Москва, 1948. – Сб. № 1. – С. 399.
10. Бондалетова Л. И. Полимерные композиционные материалы (часть 1) : учебное пособие. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 118 с.
11. Влияние технологических факторов на свойства бакелизированной фанеры с карданолсодержащим бакелитовым лаком / О. Ф. Шишлов, Д. П. Трошин, Н. С. Баулина [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – № 4. – С. 44-47.
12. Гемицеллюлозы / М. С. Дудкин, В. С. Громов, Н. А. Ведерников [и др.]. – Рига : Зинатне, 1991. – 488 с. – ISBN: 5-7966-0377-9.
13. Здания жилые многоквартирные с применением деревянных конструкций : СП 452.1325800.2019 // Справочно-правовая система «Гарант» : [сайт]. – URL: <http://www.garant.ru> (дата обращения: 28.05.2023).
14. Заседание Госсовета по вопросам развития строительного комплекса и совершенствования градостроительной деятельности // Официальный интернет-портал правовой информации : [сайт]. – URL: <http://kremlin.ru/catalog/keywords/61/events/51926/work> (Дата обращения: 28.05.2023).
15. Изучение физико-механических свойств карданолсодержащей эпоксидной матрицы / А. Ю. Тесленко, О. Ф. Шишлов, В. В. Глухих, О. С. Ельцов // Леса России и хозяйство в них. – 2025. – № 2(93). – С. 141-159.
16. Кархова, С. А. Оценка позиций Российской Федерации на мировом рынке леса / С. А. Кархова // Азимут научных исследований: экономика и управление. – 2019. – Т. 8, № 4 (29). – С. 189-192.
17. Кациев, З. В. Влияние строительной отрасли на экономическое развитие в России // Экономика: вчера, сегодня, завтра. – 2023. – Т. 13, № 3А. – С. 141-146. – Doi: 10.34670/AR.2023.81.63.011.
18. Кербер, М. Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология : учебное пособие / М. Л. Кербер, В. М. Виноградов, Г. С.

Головкин ; под ред. Берлина А. А. – Санкт-Петербург : Профессия, 2008. – 557 с. – ISBN 978-5-93913-130-8.

19. Ковалев, И. А. Исследование физико-механических свойств эпоксидной полимерной матрицы на основе карданолсодержащего основания Манниха / И. А. Ковалев, А. Ю. Тесленко, О. Ф. Шишлов // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения : Материалы XIX международной научно-практической конференции, Нальчик, 03–08 июля 2023 года. – Нальчик : Принт Центр, 2023. – С. 201.

20. Комплексная научно-техническая программа полного инновационного цикла «Новые композиционные материалы: технологии конструирования и производства» : Распоряжение Правительства Российской Федерации № 1789-р от 04.07.2023 // Справочно-правовая система «Гарант» : [сайт]. – Режим доступа: <http://www.garant.ru> (дата обращения: 28.05.2023).

21. Композиты полимерные. Термины и определения : ГОСТ 32794-2014, п. 2.1.103 : национальный стандарт : дата введения 2015-09-01.

22. Композиционные материалы в строительстве : учебно-методическое пособие / В. Г. Соловьев, В. Ф. Коровяков, О. А. Ларсен, Н. А. Гальцева. – Москва : МИСИ – МГСУ, 2020. – 85 с. – ISBN 978-5-7264-2163-6. – Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/145085> (дата обращения: 06.06.2024).

23. Композиционные материалы : Справочник / В. В. Васильев, В. Д. Протасов, В. В. Болотин [и др.] ; Под общ. ред. В. В. Васильева, Ю. М. Тарнопольского. – М. : Машиностроение, 1990. – 512 с. – ISBN 5-217-01113-0.

24. Конституция Российской Федерации : официальный текст (принята всенародным голосованием 12.12.1993) (с учетом поправок, внесенных Законами Российской Федерации о поправках к Конституции Российской Федерации от 30.12.2008 № 6-ФКЗ, от 30.12.2008 № 7-ФКЗ, от 05.02.2014 № 2-ФКЗ, от 01.07.2020 № 11-ФКЗ) // Консультант плюс : [сайт]. – Режим доступа: https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_28399/?ysclid=m3qvpk1tl5224802044 (Дата обращения: 28.05.2023).

25. Криворотова, А. И. Процессы и технологии производства древесных композиционных материалов : учеб. пособие : в 2 ч. / А. И. Криворотова, М. А. Баяндин ; СибГУ им. М. Ф. Решетнева. – Красноярск, 2020. – Ч. 1. – 86 с.
26. Кулиев, А. М. Производные фенолов и тиолов. Синтез фенольных оснований Манниха / А. М. Кулиев, Ф. Н. Мамедов. – Баку : Изд-во Элм, 1981. – 225 с.
27. Кутырев, В. Г. К проблеме индивидуального жилищного строительства в России / В. Г. Кутырев, А. М. Стеклов // Теория и практика общественного развития. – 2013. – № 12. – С. 90.
28. Лаки бакелитовые. Технические условия : ГОСТ 901-2017 : национальный стандарт : дата введения 01.10.2018.
29. Материаловедение и технология композиционных материалов : курс лекций / В. В. Леонов, О. А. Артемьева, Е. Д. Кравцова ; Институт Цветных металлов и золота. – Красноярск : Сибирский федеральный университет, 2007 – 241 с.
30. Механика композиционных материалов : учебное пособие / Е. В. Брытков, В.А. Санников ; Балтийский государственный технический университет. – Санкт-Петербург, 2012. – 74 с. – ISBN 978-5-85546-694-2.
31. Михайлин, Ю. А. Конструкционные полимерные композиционные материалы : учебное пособие. – Спб. : Научные основы и технологии, 2010. – 822 с. – ISBN 978-5-91703-003-6.
32. Наумова, О. А. Теоретические основы получения полимерных композиционных материалов : учебное пособие. — Красноярск : Сибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнева, 2023. – 80 с.
33. Новикова, Н. О. Древесно-наполненный композит на основе эпоксидной смолы / Н. О. Новикова, В. П. Ярцев // Вестник ТГТУ. – 2019. – Т. 25. – № 1. – С. 142-148. – Doi: 10.17277/vestnik.2019.01.pp.142-148.
34. О рассмотрении обращения : Письмо Министерства природных ресурсов и экологии РФ от 07.09.2022 № 12-50/12373-ОГ // ИСС «Техэксперт» : [сайт]. – URL: <https://techexpert.tmc-centert.ru/LoginForms.aspx?ReturnUrl=%2f> (дата обращения: 25.01.2025).

35. Об отмене Методических рекомендаций по проектированию территориальных подсистем ЕГАСКРО и приказа Госкомэкологии России от 30 декабря 1999 года № 816 : Приказ Министерства природных ресурсов и экологии РФ от 05.01.2001 № 2 // Справочно-правовая система «Гарант» : [сайт]. – URL: <https://base.garant.ru/2157888/> (дата обращения: 25.01.2025).

36. Об утверждении государственной программы Российской Федерации «Обеспечение доступным и комфортным жильем и коммунальными услугами граждан Российской Федерации» : Постановление Правительства Российской Федерации № 1710 от 30.12.2017 // Справочно-правовая система «Гарант» : [сайт]. – URL: <http://www.garant.ru> (дата обращения: 28.05.2023).

37. Об утверждении Методики исчисления размера вреда, причиненного атмосферному воздуху как компоненту природной среды : Приказ Министерства природных ресурсов и экологии РФ от 28.01.2021 № 59 // ИСС «Техэксперт» : [сайт]. – URL: <https://techexpert.tmc-centert.ru/LoginForms.aspx?ReturnUrl=%2f> (дата обращения: 25.01.2025).

38. Об утверждении приоритетных направлений проектов технологического суверенитета и проектов структурной адаптации экономики Российской Федерации и Положения об условиях отнесения проектов к проектам технологического суверенитета и проектам структурной адаптации экономики Российской Федерации, о представлении сведений о проектах технологического суверенитета и проектах структурной адаптации экономики Российской Федерации и ведении реестра указанных проектов, а также о требованиях к организациям, уполномоченным представлять заключения о соответствии проектов требованиям к проектам технологического суверенитета и проектам структурной адаптации экономики Российской Федерации : Постановление Правительства Российской Федерации № 603 от 15.04.2023 // Справочно-правовая система «Гарант» : [сайт]. – Режим доступа: <http://www.garant.ru> (дата обращения: 28.05.2023).

39. Огневой, В. Я. Машиностроительные материалы : учебное пособие. – Барнаул : АлтТГУ, 2002. – 343 с.

40. Органическая химия / З. Гауптман, Ю. Грефе, Х. Ремане ; Перевод с нем. П. Б. Терентьева, С. С. Чуранова ; Под ред. В. М. Потапова. – Москва : Химия, 1979. – 832 с.
41. Основы материаловедения (металлообработка) : учебник для студентов учреждений среднего профессионального образования / В. Н. Заплатин, Ю. И. Сапожников, А. В. Дубов [и др.] ; под ред. В. Н. Заплатина. – 8-е изд., стер. – М. : Издательский центр «Академия», 2017. – 272 с. – ISBN 978-5-4468-4122-6.
42. Особенности формирования положительного заряда при модификации изделий в струе высокочастотного емкостного разряда в условиях динамического вакуума / И. Ш. Абдуллин, В. С. Желтухин, И. К. Некрасов [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2024. – № 1 (91). – С. 30-40.
43. Паспорт национального проекта «Экология» : утв. Президиумом Совета при Президенте РФ по стратегическому развитию и национальным проектам № 16 от 24.12.2018 // Справочно-правовая система «Гарант» : [сайт]. – URL: <http://www.garant.ru> (дата обращения: 28.05.2023).
44. Патент RU2022957(C1) Российская Федерация. Способ получения 3,5-ди-трет-бутил-4-гидрокси-метоксибензилового спирта : заявл. 1992-06-18 : опубл. 1994-11-15 / Б. И. Пантух, И. Ю. Логутов, Н. В. Любимов, Г. И. Рутман ; заявитель Стерлитамакский нефтехимический завод. – 5 с.
45. Патент RU2029760C1 Российская Федерация. Соли N,N-диметиламиноэтил-b-(4-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилфенил)пропионата в качестве ингибитора холинэстеразы : опубл. 1995-02-27 / Ф. И. Брагинская, Е. Б. Бурлакова, Г. А. Никифоров, В. В. Ершов. – 1995.
46. Патент RU2448123(C1) Российская Федерация. Способ получения жидких резольных фенолформальдегидных смол : заявл. 2011-01-12 : опубл. 2012-04-20 / О. Ф. Шишлов, Й. Талбирски, Д. П. Трошин [и др.]. – 11 с.
47. Патент RU2832284(C1) Российская Федерация. Способ изготовления структурно-ориентированного древесно-композиционного материала : заявл. 2024-04-12 : опубл. 2024-12-23 / А. Ю. Тесленко, О. Ф. Шишлов, Д. П. Трошин [и др.]. : заявитель: Публичное акционерное общество «Уралхимпласт» – 12 с.

48. Пен, Р. З. Планирование эксперимента в Statgraphics. – Красноярск : СибГТУ-Кларетианум, 2003. – 246 с.
49. Перспективные связующие для фанеры на основе эпоксидных систем с карданолсодержащими основаниями Манниха / А. Ю. Тесленко, О. Ф. Шишлов, В. В. Глухих, О. С. Ельцов // Системы. Методы. Технологии. – 2020. – № 1(45). – С. 85-90. – DOI 10.18324/2077-5415-2020-1-85-90. – EDN QZRHJF.
50. Получение гибридных древесно-композиционных материалов с карданолсодержащей эпоксидной матрицей / А. Ю. Тесленко, О. Ф. Шишлов, В. В. Глухих, И. К. Некрасов // Деревообрабатывающая промышленность. – 2024. – № 4. – С. 74-83. – EDN SNIGUO.
51. Получение и свойства древесноволокнистых плит сухого способа производства с использованием фенолкарданолформальдегидных смол / Н. С. Баулина, О. Ф. Шишлов, В. В. Глухих [и др.] / Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18. – № 16. – С. 114-116.
52. Получение и свойства древесноволокнистых плит с фенолкарданолформальдегидными адгезивами / Н. С. Баулина, О. Ф. Шишлов, В. В. Глухих [и др.] // Клеи. Герметики. Технологии. – 2016. – № 6. – С. 29-34.
53. Прогноз индексов цен производителей и индексов-дефляторов по видам экономической деятельности на 2024 год / Министерство экономического развития // «Консультант Плюс» : [сайт]. – URL: https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_476180/96f1ed8d0d7e62b9bb146bd3dde38bea5839fc95/ (дата обращения: 25.01.2025).
54. Программа развития индивидуального жилищного строительства в Российской Федерации от 19.07.2019 // Справочно-правовая система «Гарант» : [сайт]. – URL: <http://www.garant.ru> (дата обращения: 28.05.2023).
55. Рогов, В. А. Классификация композиционных материалов и их роль в современном машиностроении / В. А. Рогов, М. И. Шкарупа, А. К. Велис // Вестник РУДН. Серия «Инженерные исследования». – 2012. – №2 – С. 41-49.
56. Сайфуллин, Р. С. Неорганические композиционные материалы. – М. : Химия, 1983. – 304 с.

57. Свойства древесностружечных плит с карданолсодержащим связующим / О. Ф. Шишлов, Н. С. Баулина, Д. П. Трошин [и др.] // Вестник Казанского государственного технологического университета. – 2012. – № 19. – С. 30-32.

58. СНиП II-25-80 Деревянные конструкции : СП 64.13330.2017 // Справочно-правовая система «Гарант» : [сайт]. – URL: <http://www.garant.ru> (дата обращения: 28.05.2023).

59. Соловьева, Т. В. Технология древесных композиционных материалов изделий : учебно-методическое пособие для студентов специальности 1-48 01 05 «Химическая технология переработки древесины» специализации 1–48 01 05 02 «Технология древесных плит и пластиков» / Т. В. Соловьева, М. М. Ревяко, И. А. Хмызов. – Минск : Белорусский государственный технологический университет, 2008 – 180 с.

60. Специальные главы технологии деревопереработки : учебное пособие / Р. Г. Сафин, Д. Ф. Зиятдинова, Н. Ф. Тимербаев, Х. Г. Мусин. – Казань : КНИТУ, 2016. – 460 с. – ISBN 978-5-7882-2098-7. – Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/101936> (дата обращения: 10.06.2024).

61. Стеклопластики на основе неорганических связующих: энциклопедический справочник / Е.П. Швецов, Е. Д. Ростанина, Н. С. Кавун, А. И. Саматадзе // Все материалы. – 2015. – № 10. – С. 14-19.

62. Стратегия развития лесного комплекса Российской Федерации до 2030 года : Распоряжение Правительства Российской Федерации № 312-р от 01.02.2021 // Справочно-правовая система «Гарант» : [сайт]. – URL: <http://www.garant.ru> (дата обращения: 28.05.2023).

63. Талалаева, Г. В. Современные композиционные материалы: перспективы и риски применения их в области комплексной безопасности и гражданской обороны / Г. В. Талалаева, С. Н. Пазникова // Технологии гражданской безопасности. – 2023. – Т. 20, № 1 (75). – Doi: 10.54234/CST.19968493.2023.20.1.75.

64. Тесленко, А. Ю. Исследование влияния технологических факторов на свойства лущено-рубленого древесно-композиционного материала (ЛРДКМ) с

карданолсодержащей эпоксидной матрицей / А. Ю. Тесленко, О. Ф. Шишлов, В. В. Глухих // Системы. Методы. Технологии. – 2024. – № 1(61). – С. 138-146. – DOI 10.18324/2077-5415-2024-1-138-146. – EDN KCZBSR.

65. Теслюк, Л. М. Оценка эффективности инвестиционного проекта : учебное электронное текстовое издание / Л. М. Теслюк, А. В. Румянцева ; под ред. М. В. Березюк ; Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Институт «Высшая школа экономики и менеджмента», Департамент НОЦ «ИНЖЭК», Кафедра экономики природопользования. – Екатеринбург, 2014. – 140 с.

66. Технология композиционных материалов из древесины : учебник / Л. В. Мельникова. – 3-е изд. – Москва : МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2007. – 235 с. – ISBN 5-8135-0232-7. – Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/104752> (дата обращения: 06.06.2024).

67. Тихонравова, Л. В. Экономическое обоснование инвестиционного проекта по строительству новых химических производств / Л. В. Тихонравова, Н. Я. Высоцкая. – Екатеринбург : УГТУ – УПИ, 2008. – 48 с.

68. Усова, К. А. Перспективные направления применения лигнина в производстве полимерных и композиционных материалов / К. А. Усова, П. С. Захаров, А. Е. Шкуро. – Текст : непосредственный // Молодой ученый. – 2023. – № 8 (455). – С. 11-16. – URL: <https://moluch.ru/archive/455/100301/> (дата обращения: 10.06.2024).

69. Фенгел, Д. Древесина (химия, ультраструктура, реакции) / Д. Фенгел, Г. Вегенр : Пер. с англ. А. В. Оболенской, З. П. Ельницкой ; Под ред. А. А. Леоновича. – Москва : Лесн. пром-сть, 1988. – 512 с. – ISBN 5-7120-0080-6 (в пер.).

70. Чиждова, М. А. Технология композиционных материалов и изделий. Часть 1 Технология композиционных материалов из древесных частиц и минеральных вяжущих: учебное пособие для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности 250403.65 «Технология деревообработки» / М. А. Чиждова, А. П. Чиждов, А. И. Криворотова. – Красноярск : СибГТУ, 2012 – 59 с.

71. Шевченко, В. Г. Основы физики полимерных композиционных материалов : учебное пособие. – М. : Изд-во МГУ, 2010. – 98 с.
72. Шишлов, О. Ф. Влияние технологических факторов на свойства бакелизованной фанеры с карданолсодержащим бакелитовым лаком // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 4. – С.44-47.
73. Шишлов, О. Ф. Влияние технологических факторов на свойства древесных слоистых пластиков с карданолсодержащим полиуретановым связующим // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 6. – С. 179-183.
74. A comparative geochemical study of bituminous boat remains from H3, As-Sabiyah (Kuwait), and RJ-2, Ra's al-Jinz (Oman) / J. Connan, R. Carter, H.Crawford [et al.] // Arab.arch. Epig. – 2005. – № 16 (1). – С. – 21–66. – Doi:10.1111/j.1600-0471.2005.00041.x/.
75. A study on thermal and rheological cure characterization of a sulfur-containing epoxy resin / O. Dagdag, M. El Bouchti, O. Cherkaoui [et al.] // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2019. – Vol. 54. – P. 1-8.
76. Agag, T. 1,3-bis(benzoxazine) from cashew nut shell oil and diaminodiphenyl methane and its composites with wood flour / T. Agag, S.-Y. An, H. Ishida // J. Appl. Polym. Sci. – 2013 – Vol. 127 (4). – P. 2710. – Doi:10.1002/app.37584.
77. Aggarwal, L. K. Anticorrosive properties of the epoxy–cardanol resin based paints / L. K. Aggarwal, P. C. Thapliyal, S. R. Karade // Prog. Org. Coat. – 2007. – № 59. – P. 76-80.
78. An efficient route to biscardanol derivates and cardanol-based porphyrins via olefin metathesis / Y.-C. Guo, G. Mele, F. Martina [et al.] // J. Organomet. Chem. – 2006. – Vol. 691. – P. 5383.
79. Antony, R. Synthesis and thermal characterization of chemically modified phenolic resins / R. Antony, C.K.S. Pillai // J Appl. Polym. Sci. – 1993. – № 49. – P. 2129.
80. Asafu-Adjaye, O. Wood composites production with epoxy resin substituted liquefied lignocellulosic biomass, and polymeric diphenylmethane diisocyanate substituted

defatted soy flour as wood adhesives : dissertation ... doctor of Philosophy / O. A. Asafu-Adjaye ; Auburn University. – Auburn, Alabama, 2020.

81. Beno, R. Die Mannich Reaktion. – Springer Berlin Heidelberg, 1959. – S. 59-150.

82. Bucherle, A. Aminomethyl derivatives of para-aminophenol. / A. Bucherle, E. Ducluzeaux, F. Haimovici // Chem. Ther. – 1967. – Vol. 26. – P. 410-414.

83. Chen, C.-H. Random Forest Model with Combined Features: A Practical Approach to Predict Liquid-crystalline Property / C.-H. Chen, K. Tanaka, K. Funatsu // Mol Inform. – 2019. – Vol. 38 (4). – P. e1800095. – Doi: 10.1002/minf.201800095.

84. Combination of computational methods, adsorption isotherms and selectivity tests for the conception of a mixed non-covalent-semi-covalent molecularly imprinted polymer of vanillin / K. Puzio, R. Delepee, R. Vidal, L. A. Agrofoglio // Anal. Chim. Acta. – 2013. – № 790. – P. 47-55. – Doi: 10.1016/j.aca.2013.06.036.

85. Combined analytical techniques for the determination of the amine hydrogen equivalent weight in aliphatic amine epoxide hardeners / F. Gonzalez, P. Silva, B. Soares, J. Rieumont Briones // Polymer Testing. – 2007. – Vol. 26. – P. 95-101. – Doi: 10.1016/j.polymertesting.2006.09.001.

86. Culnane, J. A structural wood composite from short-rotation planetoids // Ecos. – 1982. – Vol. 32. – P. 29-30. – URL: <http://www.ecosmagazine.com/nid/206/issue/5859.html> (дата обращения 30.05.2023).

87. Functionalization of cardanol: towards biobased polymers and additives / C. Voirin, S. Caillol, N. V. Sadavarte [et al.] // Polymer Chemistry. – 2014. – № 5. – P. 3142. – <https://doi.org/10.1039/C3PY01194A>.

88. Ghosh, N. N. Polybenzoxazines-new high performance thermosetting resins: Synthesis and properties / N. N. Ghosh, B. Kiskan, Y. Yagci // Prog. Polym. Sci., 2007. – № 32. – P. 1344.

89. Gotro, J. Thermoset Characterization. Part 1: Cure Characterization using DSC // Polymer Innovation Blog : website. – URL: <https://polymerinnovationblog.com/thermoset-characterization-part-1-introduction-dsc/> (date of access: 05/28/2023).

90. Gotro, J. Thermoset Characterization. Part 2: Cure Characterization using DSC // Polymer Innovation Blog : website – URL: <https://polymerinnovationblog.com/thermoset-characterization-part-2-dsc-thermosets/> (accessed: 05/28/2023).
91. Graham, M. B. Ozonisation of the Component Phenols of *Anacardium occidentale* (Cashew) / M. B. Graham, J. H. P. Tyman // J. Am. Oil Chem. Soc. – 2002. – Vol. 79. – P. 725–732.
92. High performance wood composites based on benzoxazine-epoxy alloys / C. Jubsilp, T. Takeichi, S. Hiziroglu, S. Rimdusit // Bioresour Technol. – 2008. – Vol. 99 (18). – P. 8880-6. – Doi: 10.1016/j.biortech.2008.04.057.
93. Ibn Malek I., Predicting the mechanical properties of pristine and defective carbon nanotubes using a random forest model / I. Ibn Malek, K. Sarkar, A. Zubair // Nanoscale Adv. – 2024. – Vol. 6 (20). – P. 5112-5132. – Doi: 10.1039/d4na00405a.
94. Jalilov, Sh. Study of polymer binders in the production of composite wood-plastic board materials // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. – 2024. – № 4 (121). – URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/17401>.
95. John, G. Synthesis and characterization of a self-crosslinkable polymer from cardanol: Autooxidation of poly(cardanyl acrylate) to crosslinked film / G. John, C. S. K. Pillai // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. – 1993. – № 31. – P. 1069.
96. Kathalewar, M. Effect of molecular weight of phenalkamines on the curing, mechanical, thermal and anticorrosive properties of epoxy based, coatings / M. Kathalewar, A. Sabnis // Progress in Organic Coating. – 2015. – № 84. – P. 79-88. – Doi: 10.1016/j.porgcoat.2015.02.014.
97. Liu, Y. Synthesis and Curing Kinetics of Cardanol-Based Curing Agents for Epoxy Resin by In Situ Depolymerization of Paraformaldehyde / Y. Liu, J. Wang, S. Xu // Journal of Polymer Science, Part A; Polymer Chemistry. – 2014. – Vol. 52. – P. 472-480. – Doi: 10.1002/pola.27018.
98. Lochab, B. Cardanol based benzoxazine polymers: Structure property correlation / B. Lochab, S. Shukla, I. K. Varma // 246th ACS Conference, Indianapolis, 2013.

99. Lochab, B. Thermal behaviour of cardanol-based benzoxazines Monomers and polymers / B. Lochab, I. K. Varma, J. Bijwe // J. Therm. Anal. Calorim. – 2010 – № 102. – P. 769.

100. Machine learning materials properties with accurate predictions, uncertainty estimates, domain guidance, and persistent online accessibility / R. Jacobs, L. E. Schultz, A. Scourtas [et al.] // Machine Learning: Science and Technology. – 2024. – Vol. 5, № 4. – Doi: 10.1088/2632-2153/ad95db.

101. Machine learning prediction of materials properties from chemical composition: Status and prospects / M. Alghadeer, N. D. Aisyah, M. Hezam [et al.] // Chem. Phys. Rev. – 2024. – Vol. 5 (4). – P. 041313. – Doi: 10.1063/5.0235541.

102. Mannich, C. Ueber die Synthese von b-ketobasen aus Aminsäuren, Formaldehyd und cyclo-Hexanon / C. Mannich, R. Braun // Berlin. – 1920. – № Vol. 53 (9). – P. 1874-1880. – <https://doi.org/10.1002/cber.19200530936>.

103. Materials discovery and design using machine learning / Y. Liu, T. Zhao, W. Ju, S. Shi // Journal of Materiomics. – 2017. – Vol. 3, № 3. – P. 159-177. – Doi: 10.1016/j.jmat.2017.08.002.

104. Material Selection Using Mechanical Properties (Decision Tree Using Gini Index) / R. Ghulanavar, S. Rode, S. Vedante, S. Yedage / Tuijin Jishu / Journal of Propulsion Technology. 2025. – Vol. 46, № 1. – P. 134-145. – URL: <https://propulsionejournal.com/index.php/journal/article/view/8705>, (дата обращения: 20.02.2025).

105. Modification of the surface of high-modulus polyethylene with low-energy low-intensity ion streams: Theory and experiment / I. Sh. Abdullin, V. S. Zheltuhin, I. K. Nekrasov [et al.] // Processes of Petrochemistry and Oil Refining. – 2022. – Vol. 23, № 4. – P. 525-543.

106. McCafferty, P. Reinventing wood // Popular Science. – 1990. – Vol. 236, № 5. – P. 96-99. – URL: https://books.google.ru/books?id=wGzIqgNb52EC&dq=Scrimber:+A+New+Engineering+Timber+Product&pg=PA96&redir_esc=y#v=onepage&q=Scrimber%3A%20A%20New%20Engineering%20Timber%20Product&f=false (дата обращения 30.05.2023).

107. Nair, C. P. R. Advances in addition-cure phenolic resins // *Prog. Polym. Sci.* – 2004. – № 29. – P. 401-498.
108. New aromatic amine based on cardanol giving new biobased epoxy networks with cardanol / E. Darroman, L. Bonnot, R. Auvergene [et al.] // *European Journal of Lipid Science and Technology*. – 2015. – <https://doi.org/10.1002/ejlt.201400248>.
109. Parambath, A. Cashew Nut Shell Liquid: A Goldfield for Functional Materials / Parambath Anilkumar. – Springer International Publishing, 2017. – 230 p. – ISBN 978-3-319-47454-0.
110. Patel, R. N. Extraction of cashew (*Anacardium occidentale*) nut shell liquid using supercritical carbon dioxide / R. N. Patel, S. Bandyopadhyay, A. Ganesh // *J. Bioresource Technol.* – 2006. – Vol. 97 (6). – P. 847-53. – Doi: 10.1016/j.biortech.2005.04.009.
111. Patent CN106633493(A) China. High-strength wood-plastic decorative sheet : application filed 2016-11-15 : Publication of 2017-05-10. – 6 p.
112. Patent CN106967351(A) China. High-temperature resistant double-layer composite plastic-wood materials outer layer composition, outer layer and composite plastic-wood materials and preparation method : application filed 2017-04-26 : Publication of 2017-07-21 / Cheung Sang-hsien. – 10 p.
113. Patent CN107022213 (A) China. Wear-resistant two-layer compound plastic-wood material outer layer composition, outer layer and composite plastic-wood materials and preparation method : application filed 2017-04-26 : Publication of 2017-08-08 / Cheung Sang-hsien. – 10 p.
114. Patent DE3923555(A1) Germany. Decorative sheet - mfd. by laminating base sheet on one side with resin-impregnated laminate and on the other with wood-resin composite : application filed 1989-07-15 : Publication of 1990-02-01 / R. Iwata, T. Ogata, K. Omoto, H. Nagashima.
115. Patent DE4110640(A1) Germany. Laminate FRP construction wood prods. - consists of e.g. veneer or chipboard bonded to unidirectional or crossed fibre FRP in the form of e.g. three, four or more ply boards : application filed 1991-04-02 : Publication of 1991-10-10 / R. Pott.

116. Патент RU2201417(C2) Российская Федерация. Способ получения N, N-диметил(3,5-ди-трет-бутил-4-оксибензил)амин : заявл. 2001-05-22 : опубл. 2003-03-27 / В. В. Кондратьев, Н. А. Ниязов, В.Д. Сурков [и др.] ; заявитель Стерлитамакский нефтехимический завод. – 5 с.

117. Patent US2005124441(A1) United States. Spiral wound laminate wood and method for construction : application filed 2004-06-14 : Publication of 2005-06-09 / S. Botten, D. McGuire. – 6 p.

118. Paten US2010286345(A1) United States. Phenalkamine and Salted Amine Blends as Curing Agents for Epoxy Resins : application filed 2008-12-10 : publication of 2010-11-11 / S. Sato, S. C. Shah, R. Carielo Bueno [et al.]. – 5 p.

119. Patent US3208859(A) United States. Organic compositions stabilized with 3, 5-dialkyl-4-hydroxybenzyl amine : application filed 1960-02-23 : publication of 1965-09-28 / T. H. Coffield. – 13 p.

120. Patent US4686251(A) United States. Method for making decorative resin-wood composites and the resultant product : application filed 1985-07-26 : Publication of 1987-08-11 / M. E. Ostermann, E. M. Meriaux. – 5 p.

121. Patent US6262148(B1) United States. Phenalkamine curing agents and epoxy resin compositions containing the same : application filed 1999-06-16 : publication of 2001-07-17 / C.-W. Frank Cheng, D. Bender, H. Tie Wang. – 14 p.

122. Patent US8075717B2 United States. Composite wood product and method for making the wood product : application filed 2004.11.10 : Publication of 2011.12.13 / D. Parker. – 13 p.

123. Patent US8268430B2 United States. Manufactured wood product : application filed 2008.09.22 : Publication of 2012.09.18 / G. L. Johnson, J. H. Li. – 32 p.

124. Paten US8293132(B2) United States. Phenalkamine and salted amine blends as curing agents for epoxy resins : application filed 2008-12-10 : publication of 2012-10-23 / S. Sato, S. C. Shah, R. Carielo Bueno [et al.]. – 5 p.

125. Pathak, S. K. Structural Effect of Phenalkamines on Adhesive Viscoelastic and Thermal Properties of Epoxy Networks / S. K. Pathak, B. S. Rao // Journal of Applied Science. – 2006. – Vol. 102. – P. 4741-4748. – Doi: 10.1002/app.25005.

126. Polyols and Rigid Polyurethane Foams from Cashew Nut Shell Liquid / M. Ionescu, X. Wan, N. Bilic', Z. S. Petrovic // *J. Polym Environ.* – 2012. – Vol. 20 (3). – P. 647–658. – Doi: 10.1007/s10924-012-0467-9.

127. Pizzi, A. Wood Composites and Their Polymer Binders / A. Pizzi, A. N. Papadopoulos, F. Policardi // *Polymers (Basel)*. – 2020. – Vol. 12 (5). – P. 1115. – Doi: 10.3390/polym12051115.

128. Polymeric resins from renewable resources. II. Synthesis and characterization of flame-retardant prepolymers from cardanol / C. K. S. Pillai, V. S. Prasad, J. D. Sudha [et al.] // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1990. – Vol. 41. – P. 2487. – Doi: 10.1002/APP.1990.070410947.

129. Preparation and mechanical failure analysis of wood-epoxy polymer composites with excellent mechanical performances / D. Guo, N. Guo, F. Fu [et al.] // *Composites Part B: Engineering*. – 2022. – Vol. 235. – P. 109748. – Doi: 10.1016/j.compositesb.2022.109748.

130. Preparation of a light color cardanol-based curing agent and epoxy res-in composite: Cure-induced phase separation and its effect on properties / K. Huang, Y. Zhang, M. Li [et al.] // *Progress in Organic Coatings*. – 2012. – Vol. 74. – P. 240-247.

131. Process for isolation of cardanol from technical cashew (*Anacardium occidentale* L.) nut shell liquid / P. Phani Kumar, R. Paramashivappa, P. J. Vithayathil [et al.] // *J. Agric. Food Chem.* – 2002. – Vol. 50 (16). – P. 4705-8. – Doi: 10.1021/jf020224w.

132. Rao, B. S. Synthesis of bio based low temperature curable liquid epoxy, benzoxazine monomer system from cardanol: Thermal and viscoelastic properties / B. S. Rao, A. Palanisamy // *Eur. Polym. J.* – 2013 – Vol. 49 (8). – P. 2365-2376. – Doi: 10.1016/j.eurpolymj.2013.05.029.

133. Rao, B. S. Thermal and viscoelastic properties of sequentially polymerized networks composed of benzoxazine, epoxy, and phenalkamine curing agents / B. S. Rao, S. K. Pathak // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2006. – Vol. 100. – P. 3956–3965. – Doi: 10.1002/app.23008.

134. Recent advances in cardanol chemistry in a nutshell: from a nut to nanomaterials / V. S. Balachandran, S. R. Jadhav, P. K. Vemula, G. John // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – Vol. 42 (2). – P. 427-38. – Doi: 10.1039/c2cs35344j.

135. Setiarso B., Indonesian traditional knowledge management a case study: cashew nut shell liquid (CNSL) // *Intern. Conf. on Digital Libraries*, 24-27 February 2004, New Delhi, India.

136. Synthesis and characterization of end-capped polyimides and their Gas permeability properties / S. B. Mhaske, R. V. Bhingarkar, M. B. Sabne [et al.] // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2000. – Vol. 77 (3). – P. 627-635. – Doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(20000718)77:3<627::AID-APP18>3.0.CO;2-W.

137. Synthesis and Characterization of mannich Bases from Cardbisphenol / M. Ramasri, G. S. Srinivasa Rao, P. S. Sampathkumaran, M. M. Shirsalkar // *Journal of Applied Polymer Science.* – 1990. – Vol. 39.

138. Synthesis and characterization of new polyimides containing pendent pentadecyl chains / N. V. Sadavatare, M. R. Halhalli, C. V. Avadhani, P. P. Wadgaonkar // *Eur. Polym. J.* – 2009. – Vol. 45 (2). – P. 582. – Doi: 10.1016/j.eurpolymj.2008.11.013.

139. Synthesis and characterization of novel cardanol based Fulleropyrrolidines / O. A. Attanasi, G. Mele, P. Filippone [et al.] // *ARKIVOC.* – 2009. – Vol. 8. – P. 69-84.

140. Synthesis of a novel cardanol-based benzoxazine monomer and environmentally sustainable production of polymers and bio-composites / E. Calo, A. Maffezoli, G. Mele [et al.] // *Green Chem.* – 2007. – № 9. – P. 754.

141. Synthesis of novel porphyrins cardanol-based via cross metathesis / G. Mele, J. Li, E. Margapoti [et al.] // *Catal. Today.* – 2009. – Vol. 140. – P. 37.

142. Synthesis of polyurethane from cashew nut shell liquid (CNSL), a renewable resource / H. P. Bhunia, R. N. Jana, A. Basak [et al.] // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 1998. – № 36. – P. 391.

143. Cyclic Voltammetric Studies of Synthesized Cardanol based Azo Dyes / Husnasarvari Maqbool, Shimoga, D Ganesh, Umesh Chandra [et al.] // *Res. J. Chem. Sci.* – 2013. – Vol. 3 (10). – P.44-50.

144. Tollens, B. Ueber Formaldehyd Derivate des Acetophenon / B. Tollens, C. M. Marle // Berlin. – 1903. – № 36. – P. 1351.
145. Tyman, J. H. Long chain phenols: Part XI. Composition of natural cashew nutshell liquid (*Anacardium occidentale*) from various sources / J. H. Tyman, L. S. Kiong // *Lipids*. – 1978. – Vol. 13 (8). – P. 525-32. – Doi: 10.1007/BF02533591.
146. Tyman, J. H. P. Surfactant properties and biodegradation of polyethoxylates from phenolic lipids / J. H. P. Tyman, I. E. Bruce // *J. Surfactants Deterg.* – 2004. – № 7. – P. 169-173.
147. Vasapollo, G. Cardanol-Based Materials as Natural Precursors for Olefin Metathesis / G. Vasapollo, G. Mele, R. D. Sole // *Molecules*. – 2011. – Vol. 16 (8). – P. 6871-82. – Doi: 10.3390/molecules16086871.
148. Weyerhaeuser, Parallam® PSL – URL: <https://www.weyerhaeuser.com/woodproducts/engineered-lumber/parallam-psl> (дата обращения: 30.05.2023).

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ
НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 2832284

**Способ изготовления структурно-ориентированного
древесно-композиционного материала**

Патентообладатель: *Публичное акционерное общество
"Уралхимпласт" (RU)*

Авторы: *Тесленко Антон Юрьевич (RU), Шишлов Олег
Федорович (RU), Трошин Дмитрий Петрович (RU),
Шабалин Александр Викторович (RU), Ковалев Иван
Анатольевич (RU)*

Заявка № 2024109979
Приоритет изобретения **12 апреля 2024 г.**
Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **23 декабря 2024 г.**
Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **12 апреля 2044 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов



Приложение 2



УТВЕРЖДАЮ:

Директор по производству

ПАО «Уралхимпласт»

Д. Н. Смирнов

«29» января 2024 г.

выпуска опытно-промышленной партии

карданолсодержащего основания Манниха «Кардамин Д-1.2»

Мы, нижеподписавшиеся, директор по науке и развитию Шишлов Олег Федорович, главный инженер Суслов Александр Леонидович, главный технолог Романов Сергей Александрович, начальник производства Шелгунов Елисей Олегович, начальник научно-технического центра Трошин Дмитрий Петрович, ведущий инженер научно-технического центра Тесленко Антон Юрьевич, составили настоящий акт о том, что 16 января 2024 года в цехе №13 ПАО «Уралхимпласт» на реакторе поз.108/2 был проведен опытно-промышленный синтез карданолсодержащего основания Манниха «Кардамин Д-1.2».

Выход готового продукта составил – 1,0 тонна.

При выпуске опытно-промышленной партии отклонений от технологического режима – не выявлено.

Свойства опытно-промышленной партии карданол содержащего основания Манниха представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Свойства опытно-промышленной партии карданол содержащего основания Манниха «Кардамин Д-1.2»

№	Показатель	Проектная норма	Фактическое значение
1	Внешний вид	Однородная прозрачная жидкость без механических включений	Соответствует
2	Динамическая вязкость, при $25 \pm 1^\circ\text{C}$, мПа·с	2000-3000	2100
3	Аминное число, мг КОН/г	350-400	355
4	Массовая доля воды, %, не более	2,0	0,3
5	Содержание свободного карданола, %, не более	10,0	8,0

Директор по науке и развитию

Главный инженер

Главный технолог

Начальник производства

Начальник научно-технического центра

Ведущий инженер научно-технического центра

О.Ф. Шишлов

А.Л. Суслов

С.А. Романов

Е.О. Шелгунов

Д.П. Трошин

А.Ю. Тесленко

Приложение 3

УТВЕРЖДАЮ:

Директор

ООО «Вагонский ДОЗ»

И.В. Сахарова

« 28 » июня 2025 г.



АКТ

выпуска опытно-промышленной партии
структурно-ориентированного древесно-композиционного материала с
карданолсодержащей эпоксидной матрицей

Мы, нижеподписавшиеся, представители Общества с ограниченной ответственностью «Вагонский деревообрабатывающий завод»: директор Сахарова Ирина Викторовна., технический директор Сахаров Кирилл Леонидович, главный технолог Зыков Сергей Владимирович, с одной стороны и представители и ПАО «Уралхимпласт»: директор по науке и развитию Шишлов Олег Федорович, ведущий инженер научно-технического центра Шабалин Александр Викторович, ведущий инженер научно-технического центра Тесленко Антон Юрьевич, с другой стороны, составили настоящий акт о том, что 23 июня 2025 года на промышленной линии производства ДСтП предприятия ООО «ДОЗ» с прессом ДО-844 была проведена опытно-промышленная выработка структурно-ориентированного древесно-композиционного материала с использованием карданолсодержащей эпоксидной матрицы из шпона (береза, Е, 700x700x1,5 ГОСТ 99-2016) и связующего С-1 (состав: эпоксидно-диановая смола YD-128 : Кардамин Д-1.2, взятых в соотношении 2:1) по предложенной ПАО «Уралхимпласт» технологии:

1. Нанесение связующего шпателем на листы березового шпона с двух сторон. Расход связующего 125 г/м².
2. Рубка листов шпона, с предварительно нанесенным связующим, на ламели шириной 5,0 мм.
3. Укладка ламелей с нанесенным связующим в холодную пресс-форму плоскопараллельно друг-другу и дну формы, с разбежкой швов.
4. Закрытие пресс-формы и установка формы в предварительно разогретый до температуры 50°C пресс.
5. Первая стадия прессования: набор давления 14,0 МПа в течение 2 минут, затем разогрев пресс-формы до 100°C течение 60 минут.
6. Вторая стадия прессования: выдержка пресс-формы при давлении 14,0 МПа и температуре 100°C в течение 79 минут.
7. Третья стадия прессования: охлаждение пресс-формы с заготовкой при давлении 14,0 МПа до температуры 50°C в течение 60 минут.
8. Извлечение заготовки из пресс-формы и кондиционирование в течение суток при температуре 20-25°C и относительной влажности воздуха 65±5%.
9. Механическая обработка заготовки: торцовка и шлифовка (зернистость шлиф-круга P250)

В ходе опытных работ изготовлено 0,245 м³ структурно-ориентированного древесно-композиционного материала с карданолсодержащей эпоксидной матрицей.

При выпуске опытно-промышленной партии структурно-ориентированного древесно-композиционного материала с карданолсодержащей эпоксидной матрицей отклонений от технологического режима не выявлено.

Свойства опытно-промышленной партии структурно-ориентированного древесно-композиционного материала с карданолсодержащей эпоксидной матрицей приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Свойства опытно-промышленной структурно-ориентированного древесно-композиционного материала с карданолсодержащей эпоксидной матрицей.

№	Показатель	Проектная норма	Фактическое значение
1	Плотность, кг/м ³	1400-1500	1450
2	Водопоглощение, % 24 часа, при 23±2°C	5,70-6,05	5,87
3	Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,217-0,231	0,224
4	Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	147,5-156,7	152,1
5	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	139,1-147,7	143,4
6	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	6,7-7,1	6,9
7	Модуль упругости при изгибе, ГПа	8,06-8,56	8,31
8	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	48,8-51,8	50,3
9	Ударная вязкость, кДж/м ²	1350-1434	1392

Выводы и предложения:

1. Подобрать растворитель для отмывки технологического оборудования.

ООО «Вагонский ДОЗ»

Директор  И.В. Сахарова

Технический директор  К.Л. Сахаров

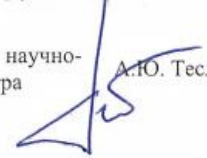
Главный технолог  С.В. Зыков



ПАО «Уралхимпласт»

Директор по науке и развитию  О.Ф. Шишлов

Ведущий инженер научного технического центра  А.В. Шабалин

Ведущий инженер научно-технического центра  А.Ю. Тесленко

Приложение 4

```

import pandas as pd
import numpy as np
from sklearn.model_selection import train_test_split, GridSearchCV
from sklearn.tree import DecisionTreeRegressor
from sklearn.ensemble import RandomForestRegressor
from sklearn.metrics import r2_score, mean_absolute_error
import matplotlib.pyplot as plt
from matplotlib.backends.backend_pdf import PdfPages
import time
import os

# Подготовка окружения
os.makedirs("results", exist_ok=True)
pdf_path = "results/report_optimized.pdf"
plt.rcParams['font.sans-serif'] = ['DejaVu Sans', 'SimHei']
plt.rcParams['axes.unicode_minus'] = False
plt.style.use('ggplot')

start_time = time.time()

# Загрузка данных
data_load_start = time.time()
data = [
    [1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0.139, 1, 0.104084],
    [0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0.180, 0.023395, 0.463306],
    [0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0.268, 0.044806, 0.086020],
    [0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0.103, 0.106106, 0.196395],
    [0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0.008, 0.002850, 0.009558],
    [0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0.003, 0.008001, 0.014968],
    [0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0.075, 0.020479, 0.038812],
    [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0.024, 0.007142, 0.000101],
    [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 1.000, 0.000317, 1.000000],
    [0.750978, 0.249022, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0.130, 0.665040, 0.229071],
    [0.776076, 0, 0.223924, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0.069, 0.668295, 0.170899],
    [0.779171, 0, 0, 0.220829, 0, 0, 0, 0, 0, 0.039, 0.839952, 0.081163],
    [0.559268, 0, 0, 0, 0.440732, 0, 0, 0, 0, 0.035, 0.446385, 0.020429],
    [0.566238, 0, 0, 0, 0, 0.433762, 0, 0, 0, 0.032, 0.372977, 0.021590],
    [0.676306, 0, 0, 0, 0, 0, 0.323694, 0, 0, 0.067, 0.826164, 0.060608],
    [0.556564, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0.443436, 0, 0.047, 0.591137, 0.004781],
    [0.693846, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0.306154, 0.311, 0.328117, 0.199356],
    [0.449370, 0.136575, 0, 0, 0, 0, 0.217923, 0, 0.196131, 0.243, 0.235603, 0.099210],
    [0.344951, 0, 0.085857, 0, 0, 0, 0, 0.425076, 0.144116, 0.186867, 0.195242, 0.008712],
    [0.314156, 0, 0.071000, 0, 0, 0.483092, 0, 0, 0.131752, 0.159055, 0.123000, 0.058805]

```

```
]
```

```
columns = ['x1', 'x2', 'x3', 'x4', 'x5', 'x6', 'x7', 'x8', 'x9', 'yDi', 'yWAI', 'yEi']
df = pd.DataFrame(data, columns=columns)
X = df.iloc[:, :9]
y = df[['yDi', 'yWAI', 'yEi']]
X_train, X_test, y_train, y_test = train_test_split(X, y, test_size=0.2, random_state=42)

print(f" Этап 1: Загрузка и разделение — {time.time() - data_load_start:.4f} сек.")

# Функция MAPE
def mean_absolute_percentage_error(y_true, y_pred):
    return np.mean(np.abs((y_pred - y_true) / (np.where(y_true == 0, 1e-8, y_true))), axis=0) * 100

# Расчёт рангов
def calculate_rank(scores, reverse=False):
    sorted_idx = np.argsort(scores)
    if reverse:
        sorted_idx = sorted_idx[::-1]
    ranks = np.zeros_like(scores)
    for i, idx in enumerate(sorted_idx):
        ranks[idx] = i + 1
    return ranks

# Подбор гиперпараметров для дерева решений
dt_params = {
    'max_depth': [3, 5, 7, 10, None],
    'min_samples_split': [2, 4, 8],
    'min_samples_leaf': [1, 2, 4],
    'criterion': ['squared_error', 'friedman_mse']
}

grid_dt = GridSearchCV(DecisionTreeRegressor(random_state=42),
                        dt_params,
                        scoring='neg_mean_absolute_percentage_error',
                        cv=5,
                        n_jobs=-1)
grid_dt.fit(X_train, y_train)

best_dt_params = grid_dt.best_params_
dt_best = grid_dt.best_estimator_

# Подбор гиперпараметров для случайного леса
rf_params = {
    'n_estimators': [50, 100, 200],
    'max_depth': [3, 5, 7, 10, None],
```

```

    'min_samples_split': [2, 4],
    'min_samples_leaf': [1, 2],
    'bootstrap': [True, False]
}

grid_rf = GridSearchCV(RandomForestRegressor(random_state=42),
                        rf_params,
                        scoring='neg_mean_absolute_percentage_error',
                        cv=5,
                        n_jobs=-1)
grid_rf.fit(X_train, y_train)

best_rf_params = grid_rf.best_params_
rf_best = grid_rf.best_estimator_

train_end = time.time()
print(f"\n□ Этап 2: Автоматический подбор гиперпараметров — {train_end - start_time:.4f} сек.")
print(f"\n Лучшие параметры:")
print(f"Decision Tree: {best_dt_params}")
print(f"Random Forest: {best_rf_params}")

# Предсказания по каждому свойству + R2, MAE, MAPE
comparison_data = []

def get_errors(model, name, target_col):
    y_pred = model.predict(X)
    if len(y_pred.shape) == 2 and y_pred.shape[1] > 1:
        idx = list(y.columns).index(target_col)
        y_pred_single = y_pred[:, idx]
    else:
        y_pred_single = y_pred
    abs_err = mean_absolute_error(y[target_col], y_pred_single)
    rel_err = abs_err / (np.mean(y[target_col]) + 1e-8) * 100
    r2 = r2_score(y[target_col], y_pred_single)
    return {
        'Модель': name,
        'Свойство': target_col,
        'MAE': round(abs_err, 5),
        'MAPE (%)': round(rel_err, 2),
        'R2': round(r2, 4)
    }

for col in ['yDi', 'yWAI', 'yEi']:
    comparison_data.append(get_errors(dt_best, "Decision Tree", col))
    comparison_data.append(get_errors(rf_best, "Random Forest", col))

```

```

comparison_df = pd.DataFrame(comparison_data)
print("\n Сводная таблица ошибок:")
print(comparison_df.to_string(index=False))

# Таблица с гиперпараметрами
hyperparams_data = []
for model_name, params in [('Decision Tree', best_dt_params), ('Random Forest', best_rf_params)]:
    hyperparams_data.append({
        'Модель': model_name,
        'max_depth': params.get('max_depth', '-'),
        'n_estimators': params.get('n_estimators', '-'),
        'min_samples_split': params.get('min_samples_split', '-'),
        'min_samples_leaf': params.get('min_samples_leaf', '-'),
        'criterion': params.get('criterion', '-'),
        'bootstrap': params.get('bootstrap', '-')
    })

hyperparams_df = pd.DataFrame(hyperparams_data)

# Графики: реальное vs предсказанное значение
def plot_real_vs_pred(model, name, target_col):
    y_pred = model.predict(X)
    if len(y_pred.shape) == 2 and y_pred.shape[1] > 1:
        idx = list(y.columns).index(target_col)
        y_pred_single = y_pred[:, idx]
    else:
        y_pred_single = y_pred
    plt.figure(figsize=(8, 6))
    plt.scatter(y[target_col], y_pred_single, alpha=0.7, edgecolor='k')
    plt.plot([0, 1], [0, 1], 'r--', label='Идеальная линия', linewidth=2)
    plt.title(f'{name}: {target_col} — Реальное vs Предсказанное', fontsize=14)
    plt.xlabel('Реальные значения', fontsize=12)
    plt.ylabel('Предсказанные значения', fontsize=12)
    plt.legend()
    plt.grid(True)
    plt.tight_layout()
    pdf.savefig(plt.gcf())
    plt.close()

# Важность признаков
def plot_feature_importance(importances, name):
    fig, axes = plt.subplots(1, 3, figsize=(18, 6), sharey=True)
    for i, prop in enumerate(['yDi', 'yWAI', 'yEI']):
        axes[i].barh(X.columns, importances[:, i], color='skyblue', edgecolor='black')
        axes[i].set_title(f'Важность признаков для {prop}\n({name})', fontsize=12)
        axes[i].grid(True, axis='x')

```

```

    axes[i].invert_yaxis()
plt.tight_layout()
pdf.savefig(fig)
plt.close()

# Сохранение графиков в PDF
with PdfPages(pdf_path) as pdf:
    print(" Сохраняем графики: реальные vs предсказанные значения")
    for col in ['yDi', 'yWAI', 'yEi']:
        plot_real_vs_pred(dt_best, "Decision Tree", col)
        plot_real_vs_pred(rf_best, "Random Forest", col)

    print("□ Сохраняем графики: важность признаков")

# Для Decision Tree обучаем отдельные модели по свойствам
dt_yDi = DecisionTreeRegressor(**best_dt_params, random_state=42).fit(X_train, y_train['yDi'])
dt_yWAI = DecisionTreeRegressor(**best_dt_params, random_state=42).fit(X_train,
y_train['yWAI'])
dt_yEi = DecisionTreeRegressor(**best_dt_params, random_state=42).fit(X_train, y_train['yEi'])

importances_dt = np.column_stack([
    dt_yDi.feature_importances_,
    dt_yWAI.feature_importances_,
    dt_yEi.feature_importances_
])

plot_feature_importance(importances_dt, "Decision Tree")

# Для Random Forest тоже обучаем отдельные модели по свойствам
rf_yDi = RandomForestRegressor(**best_rf_params, random_state=42).fit(X_train, y_train['yDi'])
rf_yWAI = RandomForestRegressor(**best_rf_params, random_state=42).fit(X_train,
y_train['yWAI'])
rf_yEi = RandomForestRegressor(**best_rf_params, random_state=42).fit(X_train, y_train['yEi'])

importances_rf = np.column_stack([
    rf_yDi.feature_importances_,
    rf_yWAI.feature_importances_,
    rf_yEi.feature_importances_
])

plot_feature_importance(importances_rf, "Random Forest")

# Таблица сравнения метрик
fig_table, ax_table = plt.subplots(figsize=(12, 5))
ax_table.axis('tight')
ax_table.axis('off')

```

```

table = ax_table.table(cellText=comparison_df.round(4).values,
                        colLabels=comparison_df.columns,
                        loc='center',
                        cellLoc='center',
                        bbox=[0, 0, 1, 1])
table.auto_set_font_size(False)
table.set_fontsize(10)
table.scale(1.2, 1.2)
ax_table.set_title("Сводные метрики по всем свойствам (включая  $R^2$ ", fontsize=14)
pdf.savefig(fig_table)
plt.close()

```

```

# Таблица гиперпараметров
fig_hyper, ax_hyper = plt.subplots(figsize=(12, 3))
ax_hyper.axis('tight')
ax_hyper.axis('off')
table = ax_hyper.table(cellText=hyperparams_df.values,
                       colLabels=hyperparams_df.columns,
                       loc='center',
                       cellLoc='center',
                       bbox=[0, 0, 1, 1])
table.auto_set_font_size(False)
table.set_fontsize(10)
table.scale(1.2, 1.2)
ax_hyper.set_title("Гиперпараметры лучших моделей", fontsize=14)
pdf.savefig(fig_hyper)
plt.close()

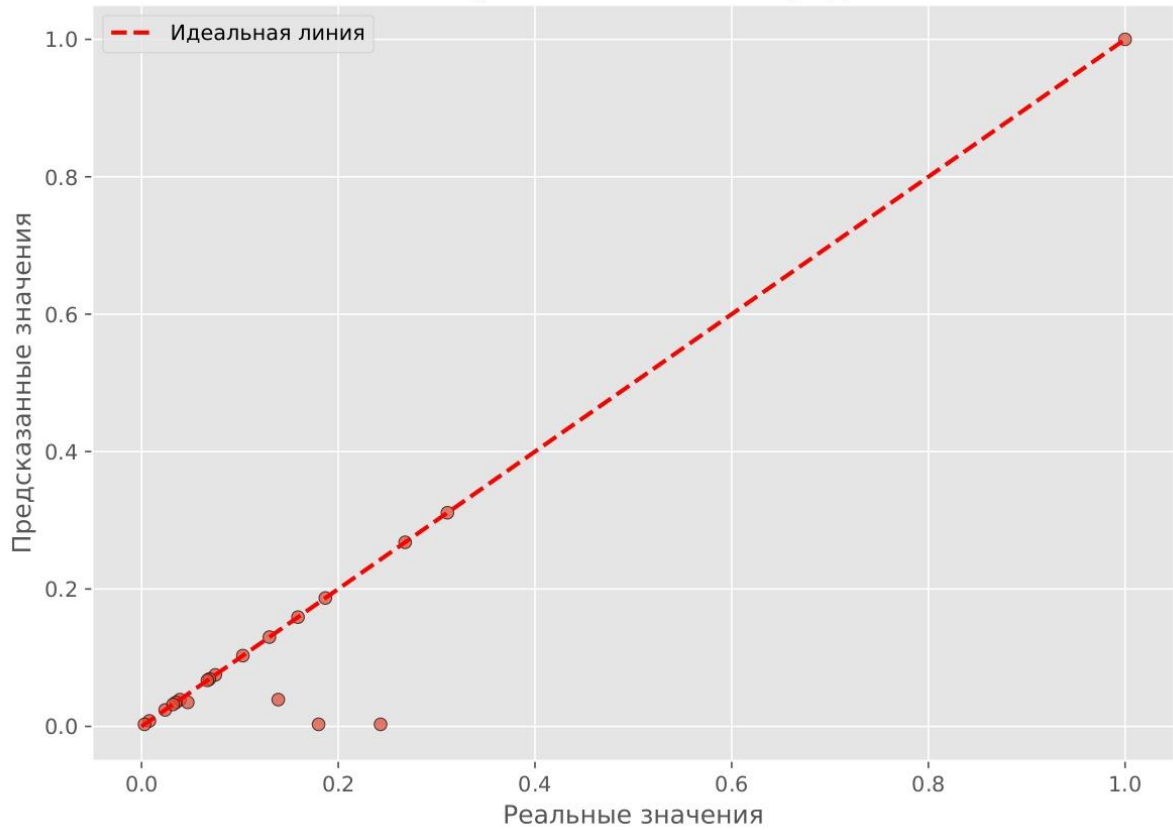
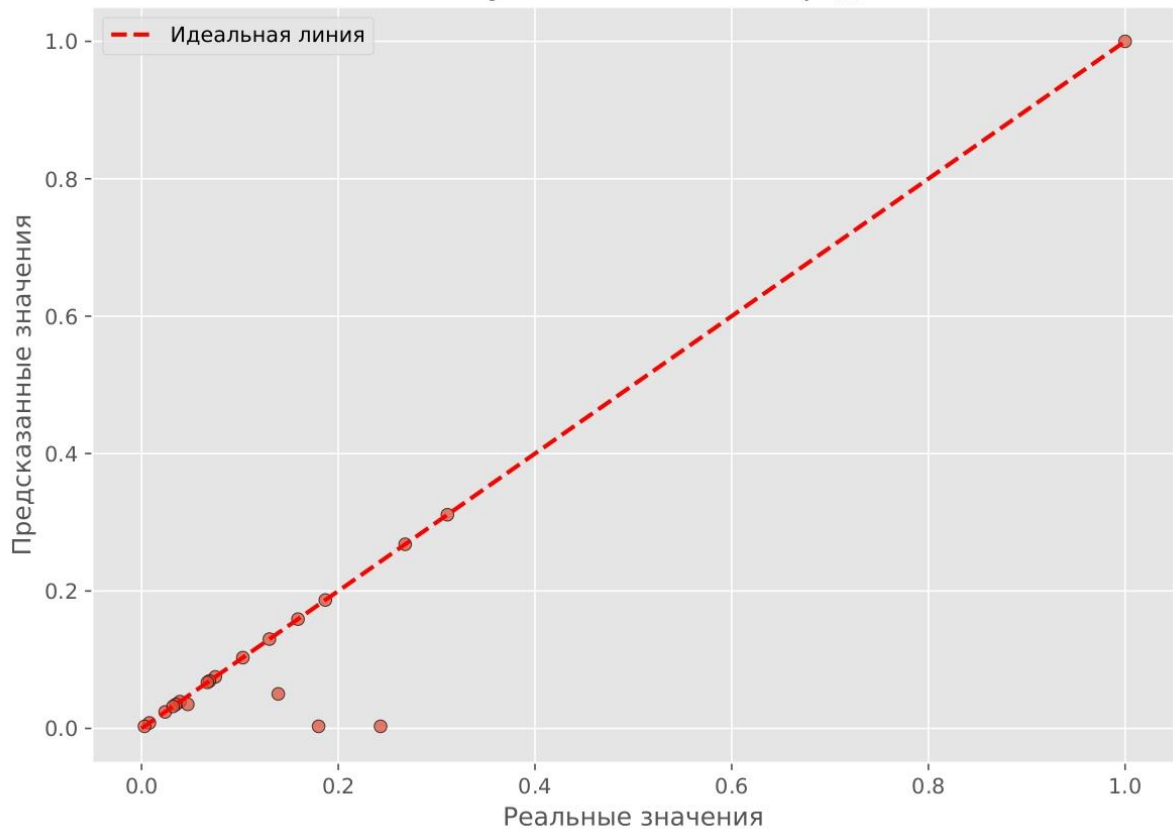
```

```

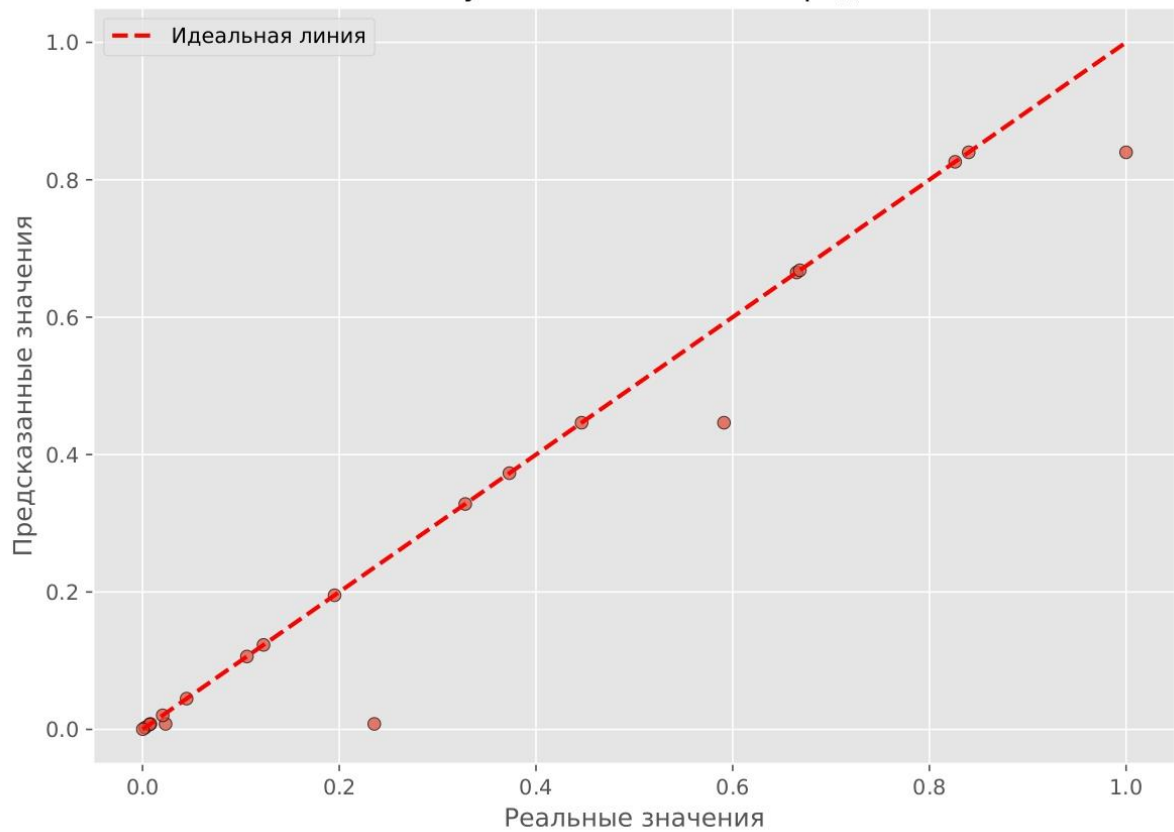
end_time = time.time()
total_time = end_time - start_time
print(f"\n Общее время выполнения программы: {total_time:.4f} сек.")
print(f" Отчёт сохранён в: {pdf_path}")

```

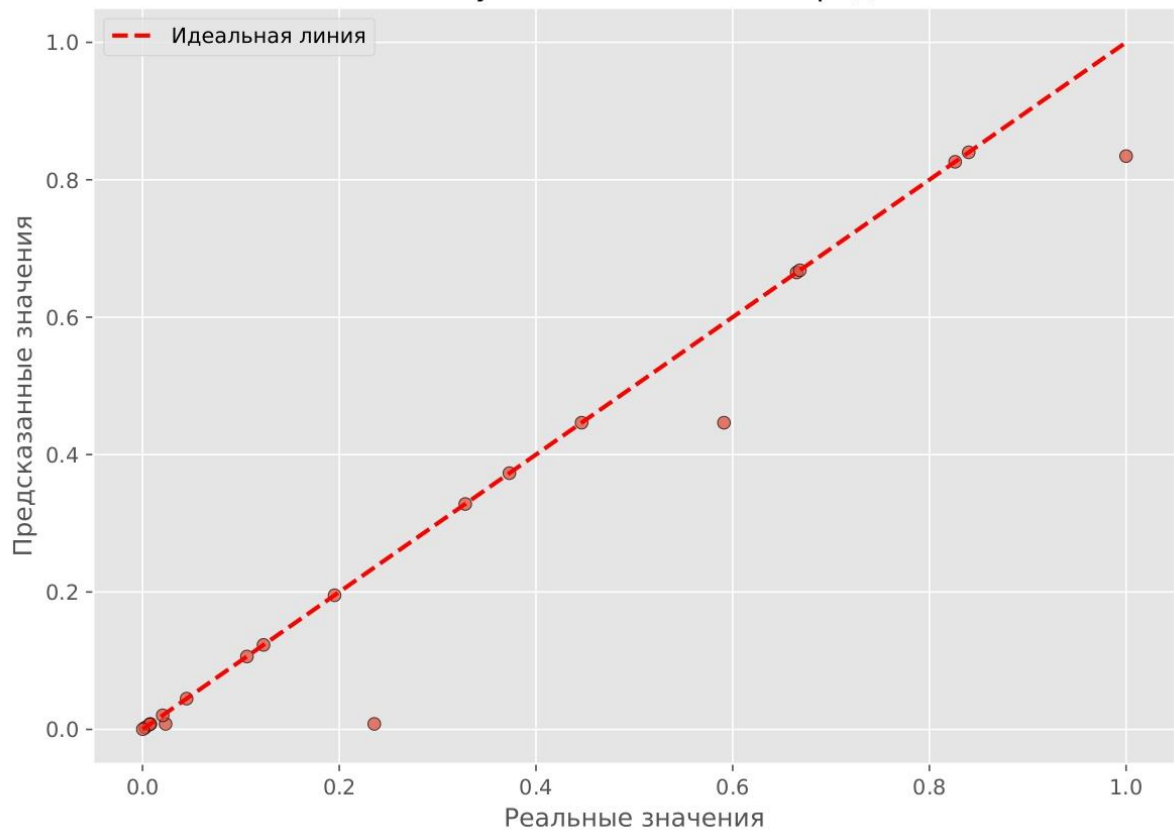
Приложение 5

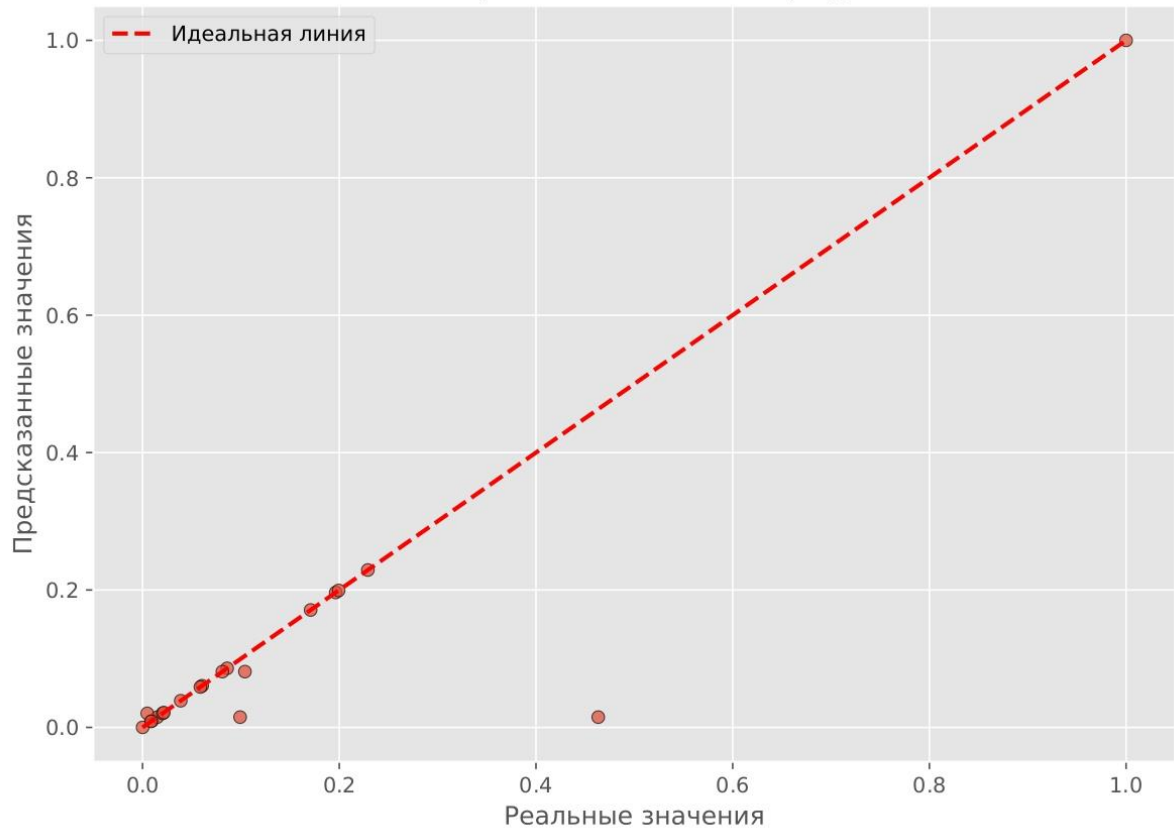
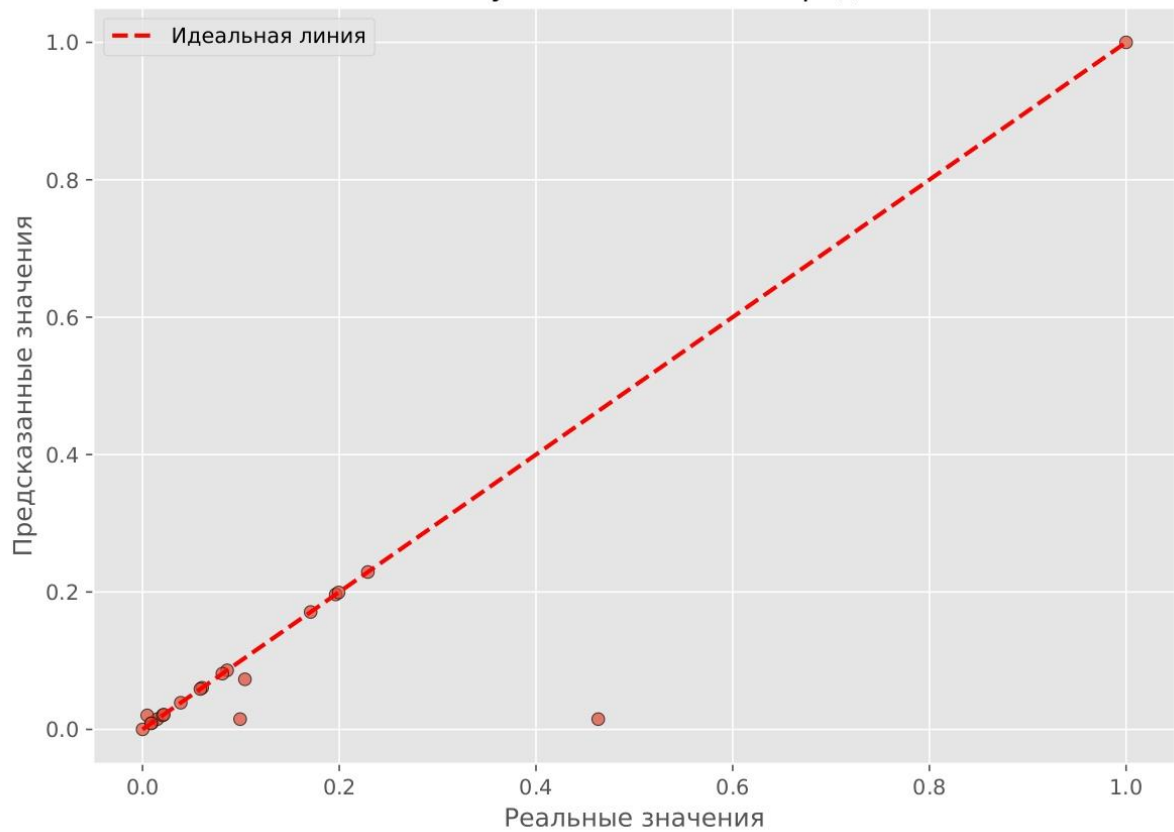
Decision Tree: y_{Di} — Реальное vs ПредсказанноеRandom Forest: y_{Di} — Реальное vs Предсказанное

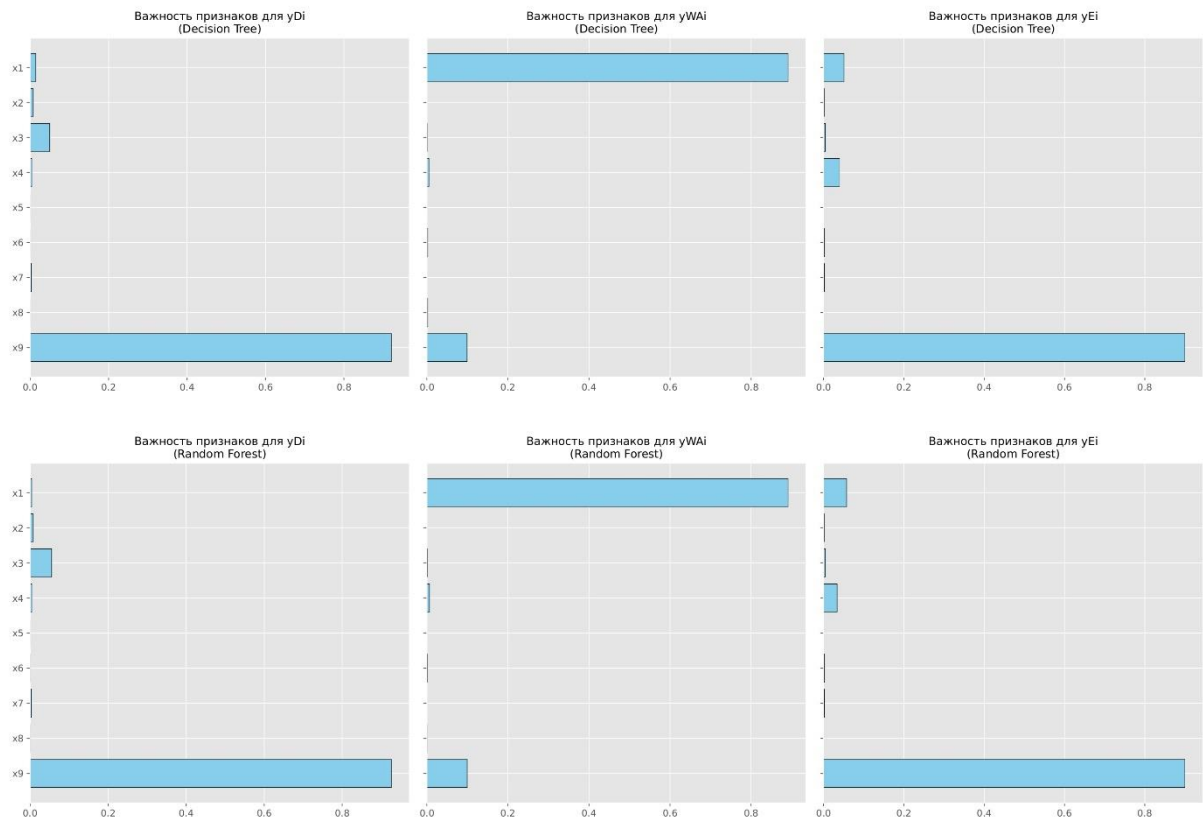
Decision Tree: yWAi — Реальное vs Предсказанное



Random Forest: yWAi — Реальное vs Предсказанное



Decision Tree: y_{Ei} — Реальное vs ПредсказанноеRandom Forest: y_{Ei} — Реальное vs Предсказанное

Сводные метрики по всем свойствам (включая R^2)

Модель	Свойство	MAE	MAPE (%)	R^2
Decision Tree	yDi	0.0264	16.96	0.8902
Random Forest	yDi	0.0259	16.6	0.8925
Decision Tree	yWai	0.0274	8.42	0.9526
Random Forest	yWai	0.0277	8.51	0.9517
Decision Tree	yEi	0.0286	19.92	0.7928
Random Forest	yEi	0.029	20.2	0.7923

Гиперпараметры лучших моделей

Модель	max_depth	n_estimators	min_samples_split	min_samples_leaf	criterion	bootstrap
Decision Tree	7	-	2	1	squared_error	-
Random Forest	7	200	2	1	-	False

Приложение 6

Таблица Пб.1 – Расчет стоимости материальных затрат на сырье, материалы, топливо, энергию						
№ п/п	Наименование материала	Единицы измерения	Удельный расход, ед. на 1,0 куб.м. материала МОДКМ №22	Цена, руб./кг.	Сумма затрат	
					на ед. продукции, руб.	на весь выпуск, тыс. руб.
1	2	3	4	5	6	7
1	Основное сырье					
2	Карданол	кг	103,303	100,000	10 330,31	5 165,16
3	Этилендиамин	кг	41,321	200,000	8 264,25	4 132,12
4	Параформальдегид (96%)	кг	21,521	50,000	1 076,07	538,04
5	Эпоксидная смола YD-128	кг	265,833	200,000	53 166,67	26 583,33
6	Шпон, береза, Е 3000х600х1,5 ГОСТ 99	кг	1051,250	15,000	15 768,75	7 884,38
7	Итого:				88 606,05	44 303,03
8	Энергия					
9	Электроэнергия	кВт·ч	1500,000	4,300	6 450,00	3 225,00
10	Пар (низкого давления)	Гкал	15,000	500,000	7 500,00	3 750,00
11	Сжатый воздух	т/м.куб.	1,000	250,000	250,00	125,00
12	Вода (речная)	м.куб.	1,000	5,000	5,00р	2,50
13	Азот	м.куб.	1,000	300,000	300,00	150,00
14	Итого:				14 505,00	7 252,50
15	Вспомогательные материалы					
16	Натриевый, технический	кг	50,000	55,000	2 750,00	1 375,00
17	Рукав фильтровальный	шт	2,000	360,000	720,00	360,00
18	Вода (пожаро-хозяйственная)	м.куб.	2,000	85,000	170,00	85,00
19	Разделительный состав	кг	10,000	250,000	2 500,00	1 250,00
20	Отмывающий состав	кг	10,000	250,000	2 500,00	1 250,00
21	Итого:				8 640,00	4 320,00
22	Всего затрат:				111 751,05	55 875,53

Таблица П6.2 – Расчет общей величины капитальных вложений			
№ п/п	Направления капитальных вложений	Структура, %	Сумма, тыс. руб.
1	2	3	4
1	Приобретение земли	3,00%	1 200,60
2	Проектно-изыскательные работы	3,00%	1 200,60
3	Подготовка площадки	3,00%	1 200,60
4	Стоимость (строительство) зданий и сооружений	3,00%	1 200,60
5	Приобретение лицензий	10,00%	4 002,00
6	Затраты на оборудование	48,00%	40 020,00
7	Подготовка производства	5,00%	2 001,00
8	Оборотный капитал	15,00%	6 003,00
9	НИОКР и развитие	10,00%	4 002,00
Итого		100%	60 830,40
10	Прочие внеобъектовые затраты	50%	30 415,20
Всего		150%	91 245,60

Таблица П6.3 – Баланс рабочего времени на (2025)			
№ п/п	Наименование показателей	Непрерывное производство: основные рабочие, вспомогательные рабочие	Периодическое производство: руководители, специалисты, служащие
		12 ч. рабочая смена (40 ч/нед)	8 ч. рабочая смена (36 ч/нед)
1	2	3	4
1	Календарное число дней	365	365
2	Выходные и нерабочие дни согласно графику сменности, праздничные дни	166	118
3	Номинальный фонд рабочего времени	199	247
4	Невыходы на работу, дни:		
5	– основные и дополнительные отпуска	28	21
6	– болезни и декретные отпуска	6	6
7	– выполнение государственных обязанностей	0,5	0,5
8	– прочие с разрешения администрации	0,5	0,5
9	Итого невыходов	35	28
10	Действительный (эффективный) фонд рабочего времени, в днях	164	219
11	Действительный (эффективный) фонд рабочего времени, в часах	1968	1752
12	Коэффициент подмены	2,23	1,67

Таблица П6.4 – Непрерывное производство: рабочие цеха					
№ п/п	Профессии	Кол-во смен	Явочное число рабочих	Тарифный разряд	Часовая тарифная ставка
Основные рабочие					
1	Оператор смесителя и клеевых вальцев	4	1	-	185
2	Оператор гильотины	4	1	-	185
3	Оператор прессы	4	1	-	185
4	Оператор торцовочного станка	4	1	-	185
5	Оператор шлифовального станка	4	1	-	185
6	Аппаратчик синтеза	4	1	-	185
7					
Вспомогательные рабочие					
1	Укладчик шпона	4	1	-	138,75
2	Укладчик ламелей	4	1	-	138,75
3	Водитель погрузчика	4	2	-	138,75
4	Подготовщик сырья	4	1	-	138,75
5	Слесарь ремонтник	4	2	-	138,75
6	Аппаратчик подготовки химического сырья	4	1		138,75
Премии: для основных работников производственного цеха, для вспомогательных – 50%.					

Таблица П6.5 – Периодическое производство: руководители, специалисты, служащие			
№	Наименование занимаемой должности	Количество персонала	Месячный должностной оклад, руб.
п/п			
1	2	3	4
1	Мастер смены	4	50000
2	Инженер технолог	1	40000
3	Инженер лаборант	1	40000
4	Табельщик	1	20000
5	Кладовщик	1	20000
10	Всего	8	170000
Премии: для руководителей, специалистов, служащих – 50%			

Таблица П6.6 – Расчет списочной численности рабочих						
№	Наименование групп и профессий	Количество смен в сутки	Явочное число рабочих		Коэффициент	Списочное число рабочих
п/п	рабочих		в смену	в сутки	подмены	
1	2		4	5	6	7
1	Основные рабочие					
2	Оператор смесителя и клеевых вальцев	2	1	2	2,23	3
3	Оператор гильотины	2	1	2	2,23	3
4	Оператор прессы	2	1	2	2,23	3
5	Оператор торцовочного станка	2	1	2	2,23	3
6	Оператор шлифовального станка	2	1	2	2,23	3
7	Аппаратчик синтеза	2	1	2	2,23	3
9	Итого основных рабочих					18
10	Вспомогательные рабочие					
11	Укладчик шпона	2	2	4	2,23	6
12	Укладчик ламелей	2	2	4	2,23	6
13	Водитель погрузчика	2	1	2	2,23	3
14	Подготовщик сырья	2	1	2	2,23	3
15	Слесарь ремонтник	2	1	2	2,23	3
16	Аппаратчик подготовки химического сырья	2	1	2	2,23	3
20	Итого вспомогательных рабочих					24
21	Всего рабочих					42

Таблица П6.7 – Расчет списочной численности рабочих Годовой фонд заработной платы рабочих																
№ п/п	Наименование профессии и рабочих	Тарифный разряд	Списочное число рабочих	Действит. фонд рабочего времени, ч		Система оплаты труда	Часовая тарифная ставка, руб	Фонд основной заработной платы, руб						ФОЗ платы с учетом районного коэффициента, тыс руб	Фонд дополнительной заработной платы, тыс руб (11%)	ГФЗ платы, тыс руб
				Одного рабочего	Всех рабочих			Тарифный фонд	Доплаты				Итого ФОЗ платы ,тыс. руб			
									За работу в вечерние и ночные часы	За работу в праздничные дни	Премии	Прочие доплаты				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1. Основные рабочие																
1	Оператор смесителя и клеевых вальцев	-	3	1968	5904	Повременно-премиальная	185,00	1092240,00	218448,00	32767,20	546120,00	131068,80	2020644,00	2323,74	255,61	2579,35
2	Оператор гильотины	-	3	1968	5904		185,00	1092240,00	218448,00	32767,20	546120,00	131068,80	2020644,00	2323,74	255,61	2579,35
3	Оператор пресса	-	3	1968	5904		185,00р.	1092240,00р.	218448,00р.	32767,20р.	546120,00р.	131068,80р.	2020644,00р.	2323,74р.	255,61р.	2579,35р.
4	Оператор торцовоч	-	3	1968	5904		185,00р.	1092	218	32767,20р.	546	131	2020	2323,74р.	255,61р.	2579,35р.

	ного станка							240,0 0р.	448,0 0р.		120, 00р.	068, 80р.	644,00 р.				
5	Оператор шлифова льного станка	-	3	1968	5904			185,0 0р.	1 092 240,0 0р.	218 448,0 0р.	32 767,20р .	546 120, 00р.	131 068, 80р.	2 020 644,00 р.	2 323,74р.	255,61р.	2 579, 35р.
6	Аппарат чик синтеза	-	3	1968	5904			185,0 0р.	1 092 240,0 0р.	218 448,0 0р.	32 767,20р .	546 120, 00р.	131 068, 80р.	2 020 644,00 р.	2 323,74р.	255,61р.	2 579, 35р.
Итого			15						6 553 440,0 0р.	1 310 688,0 0р.	196 603,20р .	3 276 720, 00р.	786 412, 80р.	12 123 864,00 р.	13 942,44р.	1 533,67р.	15 476, 11р.
2. Вспомогательные рабочие																	
8	Укладчи к шпона	-	6	1968	1180 8	Поврем енно- преми альная		1 638 360,0 0р.	327 672,0 0р.	49 150,80р .	819 180, 00р.	196 603, 20р.	3 030 966,00 р.	3 485,61р.	383,42р.	3 869, 03р.	
9	Укладчи к ламелей	-	6	1968	1180 8			138,7 5р.	1 638 360,0 0р.	327 672,0 0р.	49 150,80р .	819 180, 00р.	196 603, 20р.	3 030 966,00 р.	3 485,61р.	383,42р.	3 869, 03р.
1 0	Водитель погрузчи ка	-	3	1968	5904			138,7 5р.	819 180,0 0р.	327 672,0 0р.	49 150,80р .	819 180, 00р.	196 603, 20р.	2 211 786,00 р.	2 543,55р.	279,79р.	2 823, 34р.
1 1	Подготов щик сырья	-	3	1968	5904			138,7 5р.	819 180,0 0р.	327 672,0 0р.	49 150,80р .	819 180, 00р.	196 603, 20р.	2 211 786,00 р.	2 543,55р.	279,79р.	2 823, 34р.
1 2	Слесарь ремонтн ик	-	3	1968	5904			138,7 5р.	819	327	49 150,80р .	819	196	2 211	2 543,55р.	279,79р.	2 823, 34р.

							180,0 0р.	672,0 0р.		180, 00р.	603, 20р.	786,00 р.			
1 3	Аппарат чик подготов ки химическ ого сырья	-	3	1968	5904										
Итого			18				5 734 260,0 0р.	1 638 360,0 0р.	245 754,00р ·	4 095 900, 00р.	983 016, 00р.	12 697 290,00 р.	14 601,88р.	1 606,21р.	16 208, 09р.
Всего			33				12 287 700,0 0р.	2 949 048,0 0р.	442 357,20р ·	7 372 620, 00р.	1 769 428, 80р.	24 821 154,00 р.	28 544,33р.	3 139,88р.	31 684, 20р.

Таблица П6.8 – Годовой фонд заработной платы руководителей, специалистов и служащих												
№ п/п	Занимаемая должность	Количество персонала	Оклад за месяц, руб	ФОЗ платы, руб					Итого ФОЗ платы,тыс.руб	ФОЗ платы с учетом районного коэффициента, тыс.руб	ФДЗ платы,тыс. руб	ГФЗ платы,тыс. руб
				Сумма оклада в за 11 месяцев, руб	Доплаты							
					За работу в вечерние и ночные часы	За работу в праздничные дни	Премии	Прочие доплаты				
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	Мастер смены	4	50 000,00 р.	2 200 000,00 р.	440 000,00р .	66 000,00р.	1 100 000,00 р.	264 000,00 р.	4 070,00р.	4 680,50р.	468,05р.	5 148,55р.
2	Инженер технолог	1	40 000,00 р.	440 000,00 р.	88 000,00р .	13 200,00р.	220 000,00 р.	52 800,00 р.	814,00р.	936,10р.	93,61р.	1 029,71р.
3	Инженер лаборант	1	40 000,00 р.	440 000,00 р.	88 000,00р .	13 200,00р.	220 000,00 р.	52 800,00 р.	814,00р.	936,10р.	93,61р.	1 029,71р.
4	Табельщик	1	20 000,00 р.	220 000,00 р.	44 000,00р .	6 600,00р.	110 000,00 р.	26 400,00 р.	407,00р.	468,05р.	46,81р.	514,86р.

5	Кладовщи к	1	20 000,00 р.	220 000,00 р.	44 000,00р .	6 600,00р.	110 000,00 р.	26 400,00 р.	407,00р.	468,05р.	46,81р.	514,86р.
10	Всего	8	170 000,00 р.	3 520 000,00 р.	704 000,00р .	105 600,00р.	1 760 000,00 р.	422 400,00 р.	6 512,00р.	7 488,80р.	748,88р.	8 237,68р.

Таблица П6.9 – Расчет годовой суммы амортизационных отчислений				
№ п/п	Наименование элементов ОПФ	Основание для расчета		Сумма, тыс. руб.
1	2	3		4
1	Амортизация зданий и сооружений	5,0%	от стоимости зданий и сооружений	60,03р.
2	Амортизация оборудования	10,0%	от стоимости оборудования	4 002,00р.
3	Всего			4 062,03р.

Таблица П6.10 – Расчет сметы расходов на содержание и эксплуатацию оборудования				
№ п/п	Наименование статей расхода	Основание для расчета		Сумма, тыс. руб.
1	2	3		4
1	Содержание и эксплуатация оборудования	2,0%	от общей стоимости оборудования	800,40р.
2	Текущий и капитальный ремонт оборудования	3,0%	от общей стоимости оборудования	1 200,60р.
3	ФЗП рабочих (ответственные за наладку и ремонт оборудования)			2 823,34р.
4	Страховые взносы	30,0%	от ФЗП вспомогательных рабочих	847,00р.
5	Прочие расходы	10,0%	от суммы предыдущих статей расходов	282,33р.
6	Всего			5 953,68р.

Таблица П6.11 – Расчет сметы цеховых расходов				
№ п/п	Наименование статей расхода	Основание для расчета		Сумма, тыс. руб.
1	2	3		4
1	ФЗП руководителей, специалистов и служащих			8 237,68р.
2	Страховые взносы	30,0%	от ФЗП руководителей, специалистов и служащих	2 471,30р.
3	Содержание зданий и сооружений	3,0%	от стоимости зданий и сооружений	36,02р.
4	Ремонт зданий и сооружений	3,0%	от стоимости зданий и сооружений	36,02р.
5	Затраты на охрану труда	10,0%	от ФЗП, работающих при вредных условиях труда	823,77р.
6	Прочие расходы	10,0%	от суммы предыдущих статей расходов	1 160,48р.
7	Всего			12 765,27р.

Таблица П6.12 – Проектная калькуляция себестоимости СОДКМ			
№ п/п	Наименование статьи расхода	На единицу продукции, тыс. руб.	На весь выпуск, тыс. руб.
1	2	3	4
1	Основное сырье + вспомогательные материалы	97,25р.	48 623,03р.
2	Топливо и энергия на технологические цели	14,51р.	7 252,50р.
3	Заработная плата основных рабочих	27,88р.	13 942,44р.
4	Дополнительная плата основных рабочих	3,21р.	1 606,21р.
5	Страховые взносы (30%)	9,33р.	4 664,60р.
6	Расходы на подготовку и освоение производства (НИОКР)	8,00р.	4 002,00р.
7	Амортизация ОПФ	8,12р.	4 062,03р.
8	Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования	11,91р.	5 953,68р.
9	Цеховые расходы	25,53р.	12 765,27р.
10	Цеховая себестоимость	205,74р.	102 871,75р.
11	Общехозяйственные расходы	5,42р.	2 712,44р.
12	Производственная себестоимость	211,17р.	105 584,19р.
13	Коммерческие расходы	10,56р.	5 279,21р.
14	Полная себестоимость	221,73р.	110 863,40р.

Таблица П6.13 – Расчет цены на продукцию (материал СОДКМ №22 за 1 куб.м.)		
1	2	3
1	Рентабельность продукции (норма прибыли), %	30%
2	Отпускная цена (материала СОДКМ №22 (ρ=1450кг/куб.м.), тыс.руб./куб.м.	288,24р.
3	Переменные издержки на единицу продукции, тыс. руб.	122,31р.
4	Постоянные издержки на весь выпуск, тыс. руб.	49 708,66р.

Таблица П6.14 – Распределение капитальных вложений по годам реализации проекта производства СОДКМ №22, тыс. руб.

[illegible]

Таблица П6.15 – Источники финансирования проекта, тыс.руб															
№ п/п	Элементы инвестиций	Строительство		Освоение (75%)	Полная производственная мощность (100%)									Итого	%
		Годы инвестиционного периода													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	Учредители	29 804,90р.	34 127,06р.	18 189,09р.										82 121,04р.	90%
2	Кредиты банков	1 655,83р.	1 895,95р.	1 010,51р.										4 562,28р.	5%
3	Кредиты поставщиков	1 655,83р.	1 895,95р.	1 010,51р.										4 562,28р.	5%
4	Итого	33 116,55р.	37 918,95р.	20 210,10р.										91 245,60р.	
Кредиты банков, сроком на, лет				3											
Кредиты банков под, %				25%											
Кредиты поставщиков, сроком на, лет				3											
Кредиты поставщиков под, %				25%											

Таблица П6.16 – Расчет финансовых издержек, тыс. руб.														
№ п/п	Наименование показателя	Строительство		Освоение (75%)	Полная производственная мощность (100%)									Итого, тыс.руб
		Годы инвестиционного периода												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	Возврат банковских кредитов				1 520,76р.	1 520,76р.	1 520,76р.							4 562,28р.
2	Проценты за банковский кредит			1 140,57р.	1 140,57р.	760,38р.	380,19р.							3 421,71р.

3	Возврат кредитов поставщиков				1 520,76р.	1 520,76р.	1 520,76р.						4 562,28р.
4	Проценты за кредиты поставщиков			1 140,57р.	1 140,57р.	760,38р.	380,19р.						3 421,71р.
5	Финансовые издержки			2 281,14р.	2 281,14р.	1 520,76р.	760,38р.						6 843,42р.
6	Возврат кредитов				3 041,52р.	3 041,52р.	3 041,52р.						9 124,56р.

Таблица П6.17 – Расчет производственных издержек, тыс. руб												
№ п/п	Наименование показателя	Освоение (75%)	Полная производственная мощность									Итого,тыс.руб
		Годы инвестиционного периода										
		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	Прямые издержки на материалы	36 467,27р.	48 623,03р.	48 623,03р.	48 623,03р.	48 623,03р.	48 623,03р.	48 623,03р.	48 623,03р.	48 623,03р.	48 623,03р.	474 074,50р.
2	Прямые издержки на оплату труда рабочих	15 159,93р.	20 213,25р.	20 213,25р.	20 213,25р.	20 213,25р.	20 213,25р.	20 213,25р.	20 213,25р.	20 213,25р.	20 213,25р.	197 079,15р.
3	Накладные расходы	19 075,04р.	25 433,39р.	25 433,39р.	25 433,39р.	25 433,39р.	25 433,39р.	25 433,39р.	25 433,39р.	25 433,39р.	25 433,39р.	247 975,51р.
4	Издержки на сбыт	3 959,41р.	5 279,21р.	5 279,21р.	5 279,21р.	5 279,21р.	5 279,21р.	5 279,21р.	5 279,21р.	5 279,21р.	5 279,21р.	51 472,29р.
Итого операционные издержки		74 661,65р.	99 548,87р.	99 548,87р.	99 548,87р.	99 548,87р.	99 548,87р.	99 548,87р.	99 548,87р.	99 548,87р.	99 548,87р.	970 601,45р.
5	Финансовые издержки	2 281,14р.	2 281,14р.	1 520,76р.	760,38р.							6 843,42р.

6	Амортизация	4 062,03р.	4 062,03р.	4 062,03р.	4 062,03р.	4 062,03р.	4 062,03р.	4 062,03р.	4 062,03р.	4 062,03р.	4 062,03р.	40 620,30р.
Всего общие издержки		81 004,82р.	105 892,04р.	105 131,66р.	104 371,28р.	103 610,90р.	103 610,90р.	103 610,90р.	103 610,90р.	103 610,90р.	103 610,90р.	1 065,17р. 018
Удельные общие издержки на ед. продукции		216,01р.	211,78р.	210,26р.	208,74р.	207,22р.	207,22р.	207,22р.	207,22р.	207,22р.	207,22р.	

Таблица П6.18 – Расчет чистых доходов, тыс. руб.

[illegible]

6	Чистая прибыль нарастающим итогом	35 503,65р.	64 176,43р.	93 419,50р.	123 232,86р.	153 616,49р.	184 000,13р.	214 383,77р.	244 767,41р.	275 151,05р.	305 534,69р.	1 693 785,99р.
Ликвидационная стоимость									8 004,00р.			
– стоимость земли;									1 200,60р.			
– 2/3 стоимости зданий и сооружений;									800,40р.			
– стоимость оборотного капитала;									6 003,00р.			
– стоимость лома.									- р.			

Таблица П6.19 – Расчет чистых денежных потоков производства материала СОДКМ №22, тыс. руб.														
№ п / п	Денежный поток	Строительство		Освое ние (75%)	Полная производственная мощность (100%)									Итого, тыс. руб
		Годы инвестиционного периода												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
А	Приток наличностей			108 091,81 р.	144 122,42 р.	144 122,42 р.	144 122,42 р.	144 122,42 р.	144 122,42 р.	144 122,42 р.	144 122,42 р.	144 122,42 р.	152 126,42 р.	1 413 197,55 р.
1	Доход от продаж			108 091,81 р.	144 122,42 р.	144 122,42 р.	144 122,42 р.	144 122,42 р.	144 122,42 р.	144 122,42 р.	144 122,42 р.	144 122,42 р.	144 122,42 р.	1 405 193,55 р.
2	Ликвидационная стоимость												8 004,00 р.	8 004,00 р.
Б	Отток наличностей	29 804,90 р.	34 127,06 р.	106 966,43 р.	114 429,12 р.	113 858,84 р.	113 288,55 р.	109 676,75 р.	109 676,75 р.	109 676,75 р.	109 676,75 р.	109 676,75 р.	109 676,75 р.	1 170 535,36 р.

1	Активы, созданные за счет собственных источников	29 804,90 р.	34 127,06 р.	18 189,09 р.										82 121,04 р.
2	Операционные издержки			74 661,65 р.	99 548,87 р.	99 548,87 р.	99 548,87 р.	99 548,87 р.	99 548,87 р.	99 548,87 р.	99 548,87 р.	99 548,87 р.	99 548,87 р.	970 601,45 р.
3	Финансовые издержки			2 281,14 р.	2 281,14 р.	1 520,76 р.	760,38 р.							6 843,42 р.
4	Возврат кредитов				3 041,52 р.	3 041,52 р.	3 041,52 р.							9 124,56 р.
5	Налог на прибыль			11 834,55 р.	9 557,59 р.	9 747,69 р.	9 937,78 р.	10 127,88 р.	10 127,88 р.	10 127,88 р.	10 127,88 р.	10 127,88 р.	10 127,88 р.	101 844,90 р.
В	Чистый денежный поток (+ или-)	- 29 804,90 р.	- 34 127,06 р.	1 125,38 р.	29 693,29 р.	30 263,58 р.	30 833,86 р.	34 445,67 р.	34 445,67 р.	34 445,67 р.	34 445,67 р.	34 445,67 р.	42 449,67 р.	242 662,19 р.
Г	Чистый денежный поток нарастающим итогом	- 29 804,90 р.	- 63 931,95 р.	- 62 806,57 р.	- 33 113,27 р.	- 2 849,69 р.	27 984,17 р.	62 429,84 р.	96 875,51 р.	131 321,18 р.	165 766,85 р.	200 212,52 р.	242 662,19 р.	734 745,86 р.
Д	Коэффициент дисконтирования	0,900	0,810	0,729	0,656	0,591	0,532	0,479	0,431	0,388	0,349	0,314	0,283	
Е	Чистый дисконтированный доход	- 26 827,09 р.	- 27 648,44 р.	820,65 р.	19 489,56 р.	17 879,28 р.	16 396,21 р.	16 486,79 р.	14 839,60 р.	13 356,97 р.	12 022,48 р.	10 821,31 р.	12 003,44 р.	79 640,77 р.

Ж	Чистый дисконтированный доход нарастающим итогом	- 26 827,09 р.	- 54 475,53 р.	- 53 654,88 р.	- 34 165,32 р.	- 16 286,04 р.	110,18 р.	16 596,97 р.	31 436,57 р.	44 793,54 р.	56 816,02 р.	67 637,34 р.	79 640,77 р.	111 622,53 р.
----------	--	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	--------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	---------------------

Таблица П6.20 – Расчет индекса рентабельности инвестиций															
№ п/п	Денежный поток	Строительство		Освоение (75%)	Полная производственная мощность (100%)										Итого, тыс. руб
		Годы инвестиционного периода													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
1	Приток наличностей			108 091,81р.	144 122,42 р.	144 122,42 р.	144 122,42 р.	144 122,42 р.	144 122,42 р.	144 122,42 р.	144 122,42 р.	144 122,42 р.	152 126,42 р.	1 413 197,55 р.	
2	Коэффициент дисконтирования	0,900	0,810	0,729	0,656	0,591	0,532	0,479	0,431	0,388	0,349	0,314	0,283		
3	Приведенный приток наличностей			78 822,57р.	94 596,55 р.	85 145,41 р.	76 638,53 р.	68 981,58 р.	62 089,63 р.	55 886,25 р.	50 302,66 р.	45 276,92 р.	43 016,58 р.	660 756,69 р.	
4	Отток наличностей	29 804,90 р.	34 127,06 р.	106 966,43р.	114 429,12 р.	113 858,84 р.	113 288,55 р.	109 676,75 р.	109 676,75 р.	109 676,75 р.	109 676,75 р.	109 676,75 р.	109 676,75 р.	1 170 535,36 р.	
5	Приведенный отток наличностей	26 827,09 р.	27 648,44 р.	78 001,92р.	75 106,98 р.	67 266,13 р.	60 242,32 р.	52 494,78 р.	47 250,03 р.	42 529,28 р.	38 280,18 р.	34 455,61 р.	31 013,15 р.	581 115,92 р.	
6	Индекс рентабельности													1,14	

Таблица П6.21 – Расчет внутренней нормы прибыли, тыс руб.														
№	Показатель	Строительство		Освое ние (75%)	Полная производственная мощность (100%)									Итого, тыс. руб
		Годы инвестиционного периода												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
1	Чистый денежный поток	- 29 804,90 р.	- 34 127,0 бр.	1 125,38 р.	29 693,29 р.	30 263,58 р.	30 833,86 р.	34 445,67 р.	34 445,67 р.	34 445,67 р.	34 445,67 р.	34 445,67 р.	42 449,67 р.	242 662,19 р.
2	Коэффициент дисконтирования (r=10,0%)	0,90	0,81	0,73	0,66	0,59	0,53	0,48	0,43	0,39	0,35	0,31	0,28	
3	Чистый дисконтированный доход	- 26 827,09 р.	- 27 648,4 4р.	820,65 р.	19 489,56 р.	17 879,28 р.	16 396,21 р.	16 486,79 р.	14 839,60 р.	13 356,97 р.	12 022,48 р.	10 821,31 р.	12 003,44 р.	79 640,77 р.
4	Чистый дисконтированный доход нарастающим итогом_1	- 26 827,09 р.	- 54 475,5 3р.	- 53 654,88 р.	- 34 165,32 р.	- 16 286,04 р.	110,18 р.	16 596,97 р.	31 436,57 р.	44 793,54 р.	56 816,02 р.	67 637,34 р.	79 640,77 р.	111 622,53 р.
5	Коэффициент дисконтирования (r=15%)	0,87	0,76	0,66	0,57	0,50	0,43	0,38	0,33	0,28	0,25	0,21	0,19	
6	Чистый дисконтированный доход	- 25 917,30 р.	- 25 804,9 бр.	739,96 р.	16 977,24 р.	15 046,35 р.	13 330,33 р.	12 949,40 р.	11 260,35 р.	9 791,61 р.	8 514,44 р.	7 403,86 р.	7 934,15 р.	52 225,43 р.
7	Чистый дисконтированный доход нарастающим итогом_2	- 25 917,30 р.	- 51 722,2 бр.	- 50 982,30 р.	- 34 005,06 р.	- 18 958,71 р.	- 5 628,38 р.	7 321,02 р.	18 581,37 р.	28 372,98 р.	36 887,42 р.	44 291,28 р.	52 225,43 р.	465,49 р.

8	Коэффициент дисконтирования (r=16%)	0,862	0,743	0,641	0,552	0,476	0,410	0,354	0,305	0,263	0,227	0,195	0,168	
9	Чистый дисконтированный доход	- 25 693,88 р.	- 25 361,9 6р.	720,98 р.	16 399,34 р.	14 408,88 р.	12 655,52 р.	12 187,89 р.	10 506,81 р.	9 057,59 р.	7 808,27 р.	6 731,27 р.	7 151,19 р.	46 571,91 р.
10	Чистый дисконтированный доход нарастающим итогом_3	- 25 693,88 р.	- 51 055,8 4р.	- 50 334,85 р.	- 33 935,51 р.	- 19 526,63 р.	- 6 871,10 р.	5 316,79 р.	15 823,60 р.	24 881,19 р.	32 689,46 р.	39 420,72 р.	46 571,91 р.	- 22 714,13 р.