

 МЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ
И ДРЕВЕСИНОВЕДЕНИЕ

Научная статья

УДК 674-419:676.266.4:665.939.56

DOI: 10.37482/0536-1036-2022-3-153-166

**Измельченные бумажно-смоляные пленки
как реакционно-способные наполнители
карбамидоформальдегидных смол**

Д.В. Иванов¹, канд. техн. наук, ст. преподаватель;

ResearcherID: [ABF-7853-2020](https://orcid.org/0000-0002-0001-2461), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0001-2461>

К.Э. Бака², инж.-лаборант; ResearcherID: [AAN-1221-2021](https://orcid.org/0000-0002-4826-7666),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4826-7666>

Д.А. Конарейкина¹, специалист по уч.-метод. работе;

ResearcherID: [ABF-7854-2020](https://orcid.org/0000-0003-3108-3016), ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3108-3016>

¹Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия, 194021; ivanov.d.v.spb@74.ru, dashakonareikina2012@yandex.ru

²ОАО «Фанпласт», ул. Днепропетровская, д. 8, Санкт-Петербург, Россия, 191119; ksenyabaca@gmail.com

Поступила в редакцию 29.04.21 / Одобрена после рецензирования 01.08.21 / Принята к печати 03.08.21

Аннотация. Измельченные в порошок бумажно-смоляные пленки, состоящие из пропиточной меламинокарбамидоформальдегидной смолы и белой целлюлозы, представляются перспективными наполнителями фанерных клеев, позволяющими увеличить вязкость клеевой композиции и обеспечить химическое взаимодействие с компонентами карбамидоформальдегидных смол. Установлено, что условная вязкость клея при введении в карбамидоформальдегидную смолу 4...6 % бумажно-смоляных пленок повышается на 80...110 %, однако рост вязкости сопровождается увеличением продолжительности желатинизации клея на 25...35 %. Реакционную способность пленок, обусловленную возможностью совместной поликонденсации карбамидо- и меламинокарбамидоформальдегидных олигомеров, изучали путем определения остаточных гидроксиметильных групп в отвержденных клеевых композициях. Согласно полученным результатам, при введении в смолу бумажно-смоляных пленок, содержание непрореагировавших гидроксиметильных групп увеличивается с 1,0 % в композиции без наполнителя до 2,5 % в композиции с 10 % пленок. Выявили, что содержание непрореагировавших гидроксиметильных групп в отвержденном клее на 90 % зависит от продолжительности желатинизации клеевой композиции. Для ускорения отверждения клея заменили хлорид аммония на более эффективный отвердитель МО-4СБ, позволяющий при массовой доле 4...5 % сократить продолжительность желатинизации на 15 %. Содержание гидроксиметильных групп в отвержденном клее с 4 % бумажно-смоляных пленок и 4...5 % МО-4СБ составило 0,6...0,7 %, что на 30...40 % меньше, чем в смоле без наполнителей. Образцы 3-слойной фанеры из композиции, содержащей 4 % наполнителя и 4 % модификатора-отвердителя МО-4СБ, имели прочность клеевого шва при ска-

© Иванов Д.В., Бака К.Э., Конарейкина Д.А., 2022

 Статья опубликована в открытом доступе и распространяется на условиях лицензии CC BY 4.0

лывании на 15 % выше по сравнению контролем, изготовленным по традиционной рецептуре из клея, содержащего 8 % каолина и 1 % хлорида аммония. Прирост прочности позволил сократить норму расхода клея на 15 % с сохранением физико-механических показателей на уровне требований ГОСТ 3916.1–2018. Таким образом, использование 4 % бумажно-смоляных пленок в качестве наполнителя клея из карбаминоформальдегидной смолы повышает вязкость клеевой композиции до уровня существующих минеральных наполнителей, а также увеличивает прочность и водостойкость отвержденного полимера. Рост физико-механических показателей обеспечивается за счет сополиконденсации карбамино- и меламинакарбаминоформальдегидных олигомеров. Однако для приемлемой скорости реакции требуется использовать более эффективные отвердители, чем хлорид аммония.

Ключевые слова: бумажно-смоляные пленки, карбаминоформальдегидная смола, меламинаформальдегидная смола, гидроксиметильные группы, наполнители, модификатор-отвердитель, древесностружечные плиты, фанера

Для цитирования: Иванов Д.В., Бака К.Э., Конарейкина Д.А. Измельченные бумажно-смоляные пленки как реакционно-способные наполнители карбаминоформальдегидных смол // Изв. вузов. Лесн. журн. 2022. № 3. С. 153–166. <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2022-3-153-166>

Original article

Powdered Paper-Resin Films as Reactive Fillers for Urea-Formaldehyde Resins

Daniil V. Ivanov¹✉, Candidate of Engineering, Senior Lecturer;

ResearcherID: [ABF-7853-2020](https://orcid.org/0000-0002-0001-2461), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0001-2461>

Ksenya E. Baka², Laboratory Engineer; ResearcherID: [AAN-1221-2021](https://orcid.org/0000-0002-4826-7666),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4826-7666>

Daria A. Konareikina¹, Specialist in Educational and Methodological Work;

ResearcherID: [ABF-7854-2020](https://orcid.org/0000-0003-3108-3016), ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3108-3016>

¹Saint-Petersburg State Forest Technical University named after S.M. Kirov, Institutskiy per., 5, Saint Petersburg, 194021, Russian Federation; ivanov.d.v.spb@74.ru✉, dashakonareikina2012@yandex.ru

²Joined Stock Company “FANPLAST”, ul. Dnepropetrovskaya, 8, Saint Petersburg, 191119, Russian Federation; ksenyabaca@gmail.com

Received on April 29, 2021 / Approved after reviewing on August 1, 2021 / Accepted on August 3, 2021

Abstract. Powdered paper-resin films (PRF) composed of melamine-urea-formaldehyde resin and bleached pulp seem to be promising fillers for plywood glues as they increase the viscosity of the glue composition and interact chemically with the components of urea-formaldehyde resins. It is generally accepted that when 4–6 % PRF is mixed with urea-formaldehyde resin, the viscosity of the glue increases by 80–110 %, however the increase in viscosity is followed by an increase in the gelatinization time of the glue by 25–35 %. The reactivity of the films defined by the polycondensation rate of urea- and melamine-urea-formaldehyde oligomers was studied by determining the residual hydroxymethyl groups in the cured adhesive compositions. Our results show that when we add PRF into the resin, the content of unreacted hydroxymethyl groups increases from 1.0 % of a composition without



any fillers to 2.5 % of a composition with 10 % of films in it. We found that the content of unreacted hydroxymethyl groups in the cured glue depends on the gelatinization time of the glue composition by 90 %. To speed up the glue curing, we replaced the ammonium chloride with a more effective curing agent MO-4СБ (Russian abbreviation), which helps to reduce the time of gelatinization time by 15 % for a mass fraction of 4–5 %. The content of hydroxymethyl groups in the cured glue with 4 % of PRF and 4–5 % of MO-4СБ was 0.6–0.7 %, which is 30–40 % less than in the resin without fillers. Samples of 3-layer plywood that contain 4 % of filler and 4 % of modifier-curing agent MO-4СБ had a glued seam that was 5 % stronger than that of a control plywood sample which consisted of 8 % of kaolin and 1 % of ammonium chloride. The increase in strength has reduced the rate of glue consumption by 15 % while meeting the requirements of the State Standard GOST 3916.1–2018 for the physical and mechanical parameters. As a result, using 4 % PRF as a filler for glue made from urea-formaldehyde resin helps to increase the viscosity of the glue on par with other mineral fillers. In addition, it increases the strength and the water resistance of the cured polymer. The growth of the physical and mechanical parameters occurs due to the polycondensation of urea- and melamine-urea-formaldehyde oligomers. However, an acceptable reaction rate requires the use of more effective curing agents than ammonium chloride.

Keywords: paper-resin films, urea-formaldehyde resin, melamine-formaldehyde resin, hydroxymethyl groups, fillers, modifier-curing agent, particle boards, plywood

For citation: Ivanov D.V., Baka K.E., Konareikina D.A. Powdered Paper-Resin Films as Reactive Fillers for Urea-Formaldehyde Resins. *Lesnoy Zhurnal = Russian Forestry Journal*, 2022, no. 3, pp. 153–166. (In Russ.). <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2022-3-153-166>

Введение

На сегодняшний день для производства фанеры марки ФК используют главным образом клеи из карбаминоформальдегидной смолы (КФС), важным компонентом которых являются наполнители. Традиционно принято выделять минеральные и природные наполнители [2], такие как каолин, шунгит, оксид кремния, а также пшеничную, древесную или соевую муку. Их применение позволяет снизить усадку клея, препятствовать проникновению смолы в капилляры древесины и т. д. Однако практически все используемые в настоящее время наполнители инертны по отношению к компонентам КФС.

Перспективным представляется применение наполнителей, способных не только выполнять свои основные функции, но и взаимодействовать в ходе горячего прессования с карбаминоформальдегидными олигомерами (КФ-олигомерами). Включение в структуру отвержденного полимера новых соединений позволит придать ему особые свойства: увеличить прочность и водостойкость. Таким химическим модифицированием КФС можно добиться повышения качества продукции, смягчения режимов прессования, сокращения доли клея в составе фанеры.

Традиционно реакционноспособными по отношению к компонентам синтетических смол считаются природные наполнители [2, 6], однако непостоянство химического состава и низкая доступность активных центров усложняют их взаимодействие с КФ-олигомерами. Повысить химическую активность некоторых природных наполнителей можно предварительной физико-химической обработкой [15, 19], но это сопряжено с дополнительными энергетическими затратами.

Весьма эффективными реакционноспособными наполнителями являются высокомолекулярные соединения, которые могут либо растворяться в воде, либо образовывать с КФС стабильную дисперсионную систему. В работе [20] показано, что 0,5 % поливинилового спирта (ПВС), введенного в реакционную смесь на стадии синтеза смолы, повышает вязкость готового продукта на 15 % и снижает содержание свободного формальдегида на 40 %. В монографии [14] сообщается о способности гидроксильных групп ПВС взаимодействовать с гидроксиметильными группами КФ-олигомеров с образованием простых эфирных связей при совмещении спирта с готовой КФС. В результате образуется сополиконденсат, обладающий повышенной водостойкостью по сравнению с чистым карбамидоформальдегидным полимером. При совмещении с готовой смолой дисперсии поливинилацетата (ПВА) взаимодействуют в ходе горячего прессования функциональные группы ПВА и компоненты смолы, что повышает прочность и гидрофобность изготовленных из таких композиций древесностружечных плит (ДСтП) [14] и фанеры [16].

Придать КФС новые свойства можно совмещением ее с другими синтетическими смолами, такими как полиметиленидифенилдиизоцианаты [17, 21], резорциномеламиноформальдегидные смолы [6] и т. д. Наиболее простым путем является совмещение КФС с распространенными формальдегидсодержащими смолами: фенол-, меламино- и меламинокарбамидоформальдегидными смолами (соответственно ФФС, МФС и МКФС). Однако существующие промышленные ФФС с аминоформальдегидными смолами практически не соединяются, а смеси МФС или МКФС с КФС имеют меньшую реакционную способность, чем исходная КФС [10]. Если проблему низкой скорости взаимодействия КФ-олигомеров с меламино- и меламинокарбамидоформальдегидными олигомерами (соответственно МФ- и МКФ-олигомерами) можно решить использованием сильных отвердителей, то предотвратить проникание клея в капилляры древесины (основная функция наполнителей) за счет других синтетических смол невозможно.

Вместо чистых смол предлагается использовать бумажно-смоляные пленки (БСП), представляющие собой пропитанную МФС или МКФС бумагу из сульфитной беленой целлюлозы. БСП являются ценными, образующимися в больших количествах при изготовлении декоративных бумажно-слоистых пластиков и при ламинировании древесных плит отходами. В пересчете на сухие вещества в состав пленок входит 50...60 % термореактивной смолы, 25...30 % целлюлозы и 15...20 % минеральных веществ [1], т. е. БСП представляют собой композицию, отлично подходящую для наполнения фанерных клеев. В наших ранних работах уже была показана пригодность БСП как связующего при изготовлении аминопластов и ДСтП [3], а также как наполнителя фанерных клеев из ФФС марки СФЖ-3014 [8].

В статье приведены результаты исследования совместимости КФС с БСП. Изучали взаимодействие КФ- и МКФ-олигомеров в условиях горячего прессования фанеры, влияние рецептуры клеевой композиции и вида отвердителя на реакционную способность смесей и физико-механические показатели модельных ДСтП и фанеры.

Объекты и методы исследования

Исследовали БСП – отходы производства ООО «Завод слоистых пластиков». Измельчали пленки в лопастной дробилке и использовали порошок фракции 0,2/–. Физико-химические свойства пленок были следующие: количество летучих веществ – 4,8 %; общее количество смолы – 57,1 %; количество растворимой смолы – 67,0 %; содержание свободного формальдегида и гидроксиметильных групп – 0,85 и 5,5 % соответственно.

В качестве основного компонента клея использовали КФС марки КФ-МТ-15 [12]. Для отверждения клея на разных этапах исследования применяли хлорид аммония, чистый по ГОСТ 3773–72, или модификатор-отвердитель МО-4СБ [4]; для изготовления контрольных образцов клея – каолин марки КР-1 по ГОСТ 19608–84 как наиболее доступный и широко распространенный в промышленности минеральный наполнитель. Расчеты массовых долей компонентов клеев вели относительно смолы по товарным материалам, как это принято в технологии фанеры.

Условную вязкость клеевых композиций устанавливали с использованием вискозиметра ВЗ-4 по ГОСТ 8420–74; продолжительность желатинизации (время отверждения) измеряли при 100 °С по ГОСТ 14231–88. Реакционную способность смеси КФС и БСП при разных рецептурах клея определяли по количеству гидроксиметильных групп и свободного формальдегида в отвержденных композициях. Для этого отверждали клей, приготовленный таким образом, чтобы массовая доля абсолютно сухой смолы во всех случаях составляла 59 %. Если это значение оказывалось превышенным, то композицию разбавляли водой.

Для приготовления клея навеску товарной смолы около 10 г, взятую с точностью до 0,02 г, переносили в стакан вместимостью 50 см³ и разбавляли рассчитанным количеством воды. В разбавленную смолу последовательно вводили наполнитель и отвердитель. Около 0,5 г приготовленной композиции наносили на воздушно-сухую фильтровальную бумагу, предварительно взвешенную с точностью до 0,0001 г. Всего готовили 5 образцов так, чтобы расчетная суммарная масса клея на бумаге составляла около 2,5 г. На аналитических весах определяли массу каждой бумаги вместе с нанесенным на нее клеем с точностью до 0,0001 г, после чего бумаги размещали в специально изготовленном штативе, следя, чтобы они не соприкасались. Далее проводили термообработку в течение 2 мин при 110 °С.

Отвержденный клей помещали в стакан вместимостью 250 см³ и заливали 150 см³ воды, нагретой до 45...50 °С. Проводили экстракцию в течение 30 мин при температуре 40...45 °С, после чего содержимое стакана отфильтровывали в мерную колбу вместимостью 250 см³, промывали стакан 100 см³ дистиллированной воды и доводили уровень аликвоты в колбе до метки. В полученной смеси определяли содержание свободного формальдегида фотометрическим методом с использованием ацетилацетона [11] и содержание гидроксиметильных групп йодометрическим титрованием [5].

Количество свободного формальдегида в клее (%) рассчитывали по формуле

$$y = \frac{2C \cdot 250}{50m_{\text{кл}}} 100,$$

где C – масса формальдегида в растворе объемом 50 см³, г; $m_{\text{кл}}$ – суммарная масса отвержденной клеевой композиции, г.

Суммарное содержание свободного формальдегида и гидроксиметильных групп (%) вычисляли так:

$$x = \frac{3,75(V_1 - V_2)K}{m_{\text{кл}}},$$

где V_1 – объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование в «холостом» опыте, см³; V_2 – объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование в «рабочем» опыте, см³; K – поправочный коэффициент.

Содержание гидроксиметильных групп в отвержденном клее (%) находили следующим образом:

$$z = 1,033(x - y).$$

Определяли зависимость между продолжительностью желатинизации клея и содержанием гидроксиметильных групп в отвержденных композициях. Для этого проводили обработку экспериментальных данных методом линейной корреляции с нахождением коэффициента корреляции r и проверкой полученной зависимости через сравнение расчетного (t_p) и табличного (t_r) критериев Стьюдента (при доверительной вероятности 0,95). Для подтверждения предположения о коррелированности факторов t_p должен быть больше t_r .

Структуру отвержденных клеев исследовали с помощью ИК-спектроскопии. Сравнение ИК-спектров КФС, отвержденной в присутствии разных добавок, позволяет провести качественный анализ карбамидоформальдегидного полимера и установить влияние наполнителей и отвердителей на его структуру. Кроме того, применительно к КФС ИК-спектры дают комплексную информацию о полимере, т. к. их полосы поглощения (сигналы) показывают энергетические переходы, характерные для определенных связей между атомами.

Перед анализом образцов готовили разные варианты клеевых композиций и отверждали их в термостате при температуре 110 °С в течение 2 мин. Отвержденные клеи кондиционировали при комнатной температуре в течение 30 мин, затем измельчали и отбирали фракцию 0,5/-. ИК-спектры получали на спектрометре марки ФСМ-1201, спектральный диапазон которого составляет 400...7800 см⁻¹, спектральное разрешение – 1,0 см⁻¹.

Для оперативной оценки влияния БСП на прочность и водостойкость клеевых связей изготавливали образцы ДСтП, моделируя температурные условия горячего прессования фанеры. В качестве связующего использовали исследуемые клеевые композиции. Поскольку плиты выступали в качестве моделей для испытаний фанерного клея, условия их изготовления отличались от общепринятых в технологии ДСтП. Размер образцов составлял 200 × 200 × 4 мм, расчетная плотность – 650 кг/м³. Плиты прессовали при температуре греющих плит пресса 110 °С в течение 2 мин (0,5 мин/мм толщины готовой плиты). Массовая доля абсолютно сухой смолы была 20 % от массы абсолютно сухой плиты. Высокое содержание связующего обусловлено необходимостью компенсировать мягкие условия горячего прессования с целью получения достоверных зависимостей. Гидрофобные добавки не использовали. Определяли прочность при изгибе по ГОСТ 10635–88, плотность, разбухание и водопоглощение в воде за 24 ч по ГОСТ 10634–88 и содержание формальдегида методом WKI [11].

На завершающем этапе работы изготавливали 3-слойную фанеру марки ФК из березового шпона толщиной 1,5 мм. Норма расхода клея составила 115 г/м², температура прессования – 110 °С, давление прессования – 1,8 МПа,

продолжительность прессования – 5 мин. Перед горячим прессованием проводили холодную подпрессовку пакета, выдерживая его под давлением 0,8 МПа в течение 30 мин. В горячий пресс пакеты загружали стопкой из 3 пакетов, расположенных один над другим (9 листов шпона в каждой стопке). Определяли толщину толщиномером с ценой деления 0,1 мм, прочность при скалывании по клеевому слою после выдержки в воде в течение 24 ч по ГОСТ 9624–2009, плотность и влажность по ГОСТ 9621–72. При обработке результатов испытаний древесных плит и фанеры для каждого показателя устанавливали доверительный интервал по известным методикам.

Результаты исследования и их обсуждение

Исследовали влияние БСП на условную вязкость и продолжительность отверждения клеевой композиции. При этом массовую долю наполнителя варьировали от 2 до 10 %, содержание хлорида аммония в клее зафиксировали на уровне 1 %. Согласно данным рис. 1, а, при совмещении БСП с КФС вязкость увеличивается, что можно объяснить наличием в структуре пленок целлюлозы и минеральных наполнителей. Рациональной можно считать массовую долю БСП в клею 4...6 %, при которой вязкость возрастает на 80...110 %. Это сопоставимо с результатами, обеспеченными наиболее распространенным минеральным наполнителем – каолином, введенным при массовой доле 8...10 % [7, 13].

Однако совмещение КФС с измельченными БСП обуславливает рост продолжительности желатинизации клея. При массовой доле наполнителя 4...6 % время отверждения увеличивается на 25...35 %, что связано с наличием в пленках пропиточной МКФС. Известно, смолы, имеющие в цепочках олигомеров остатки меламины, обладают меньшей скоростью отверждения из-за большого числа активных аминогрупп. Кроме того, пропиточным смолам, характеризующимся меньшей молекулярной массой олигомеров, требуется больше времени для трехмерной поликонденсации, чем клеящим. Реакционная способность клеевой композиции при увеличении массовой доли БСП снижается (рис. 1, б).

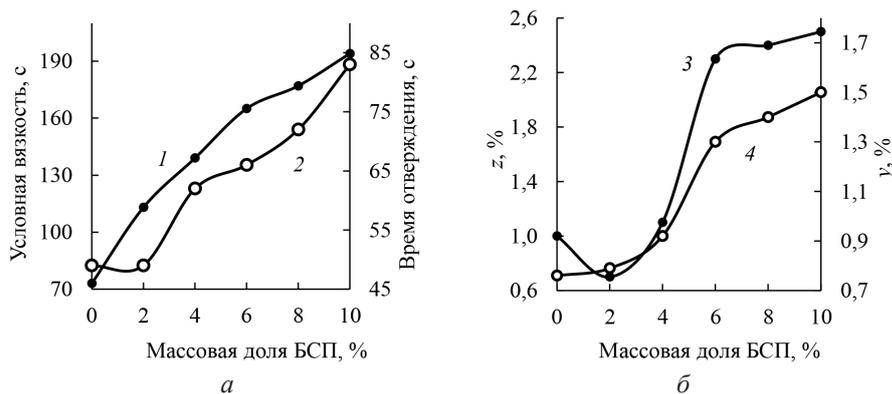


Рис. 1. Влияние массовой доли наполнителя на: а – условную вязкость (1) и продолжительность желатинизации (2) карбамидоформальдегидного клея; б – содержание гидроксиметильных групп (3) и свободного формальдегида (4) в отвержденном клею

Fig. 1. The effect of the mass fraction of the filler on: а – viscosity (1) and gelatinization time (2) of urea-formaldehyde glue; б – content of hydroxymethyl groups (3) and free formaldehyde (4) in the cured glue composition

На кривой 3 рис. 1 видно, что отвержденный клей, имеющий 4...6 % наполнителя, содержит в 1,5...2,0 раза больше гидроксиметильных групп по сравнению с клеем без БСП. О совместной поликонденсации КФ-олигомеров смолы и МКФ-олигомеров БСП можно утверждать только при введении наполнителя с массовой долей 2 %, т. к. в данном случае содержание гидроксиметильных групп в отвержденном клее меньше, чем в отвержденной КФС без БСП.

Экспериментальные данные, полученные при испытании клея, обрабатывали методом линейной корреляции, определяя зависимость содержания гидроксиметильных групп в отвержденном клее от продолжительности желатинизации. Коэффициент r составил 0,9; расчетный критерий Стьюдента – 4,0; табличный критерий Стьюдента – 2,8. Поскольку $t_p > t_r$, данные корреляционного анализа достоверны. Таким образом, количество остаточных гидроксиметильных групп на 90 % определяется продолжительностью желатинизации клея и на 10 % другими факторами.

Негативное влияние БСП на клеящую способность композиции подтвердили при испытании модельных образцов ДСтП (табл. 1). Состав связующего воспроизводил состав клея, с использованием которого делают фанеру (вязкость связующего приведена на кривой 1 рис. 1).

Таблица 1

Влияние массовой доли порошков из бумажно-смоляных пленок в связующем на физико-механические показатели древесностружечных плит

Table 1

The effect of the mass fraction of powders made of PRFs in the binder on the physical and mechanical parameters of particle boards

Показатель	Массовая доля, %					Контроль
	2	4	6	8	10	
ρ , кг/м ³	694 ± 26	672 ± 23	656 ± 31	662 ± 37	649 ± 24	684 ± 21
$\sigma_{изг}$, МПа	17,7 ± 0,6	14,1 ± 0,7	13,6 ± 0,7	12,8 ± 0,6	11,7 ± 0,7	16,3 ± 0,5
ΔW , %	95 ± 5	92 ± 4	100 ± 5	99 ± 6	102 ± 5	89 ± 5
ΔS , %	37 ± 4	36 ± 2	44 ± 3	48 ± 3	53 ± 4	35 ± 4
E_{ϕ} , мг/100г	9,6 ± 0,4	11,5 ± 0,5	12,0 ± 0,4	12,3 ± 0,3	12,4 ± 0,5	10,1 ± 0,4

Примечание: ρ – плотность; $\sigma_{изг}$ – прочность при изгибе; ΔW , ΔS – водопоглощение и разбухание соответственно в воде за 24 ч; E_{ϕ} – содержание формальдегида по WKI. В качестве контроля использовали клеевую композицию, содержащую каолин при массовой доле 8 %.

Согласно данным табл. 1, в сравнении с контролем (плиты из клея с 8 % каолина и 1 % хлорида аммония) образцы, содержащие БСП, отличаются повышенной токсичностью, низкими прочностью и водостойкостью. Исследуемый наполнитель не оказывает негативного влияния на показатели плит только при массовой доле 2 %, что согласуется с результатами химического анализа. Однако, как было установлено ранее, клей с малым содержанием БСП не обладает приемлемой вязкостью, это не позволяет считать полученный результат удовлетворительным. Требуется искать пути повышения реакционной способности смеси КФС с БСП.

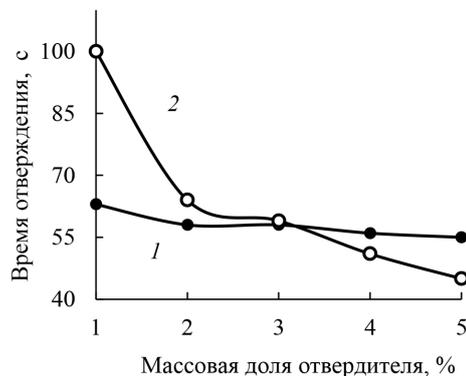
Как один из возможных путей углубления взаимодействия КФ- и МКФ-олигомеров рассматривали увеличение расхода отвердителя. Испытывали

2 катализатора отверждения: хлорид аммония и модификатор-отвердитель МО-4СБ, предназначенный для ускоренного отверждения аминоформальдегидных смол. В ходе эксперимента содержание БСП зафиксировали на уровне 4 %, массовые доли отвердителей варьировали от 1 до 5 %.

Согласно данным рис. 2, увеличение массовой доли хлорида аммония не приводит к значительному сокращению продолжительности желатинизации клея. МО-4СБ при массовой доле менее 3 % также неэффективен, однако дальнейшее увеличение расхода модификатора-отвердителя ощутимо ускоряет желатинизацию. Так, клей с 5 % МО-4СБ отверждается на 18 % быстрее, чем с 5 % хлорида аммония, и практически за то же время, что клей без БСП и с 1 % хлорида аммония.

Рис. 2. Влияние массовой доли хлорида аммония (1) и МО-4СБ (2) на продолжительность желатинизации карбамидоформальдегидного клея, содержащего 4 % БСП

Fig. 2. The effect of the mass fraction of ammonium chloride (1) and МО-4СБ (2) on gelatinization time of urea-formaldehyde glue containing 4 % of PRFs



Результаты химического анализа подтвердили бóльшую эффективность МО-4СБ по сравнению с хлоридом аммония. Повышение массовой доли хлорида аммония не только не приводит к снижению числа непрореагировавших гидроксиметильных групп, но даже увеличивает их (рис. 3, а), что можно объяснить особенностью анализа. Вероятно, из-за избытка кислоты, которую дает отвердитель, во время экстрагирования отвержденного клея происходит гидролитическая деструкция карбамидомеламиноформальдегидного полимера с образованием новых гидроксиметильных групп. Очевидно отсутствие положительного эффекта от применения хлорида аммония.

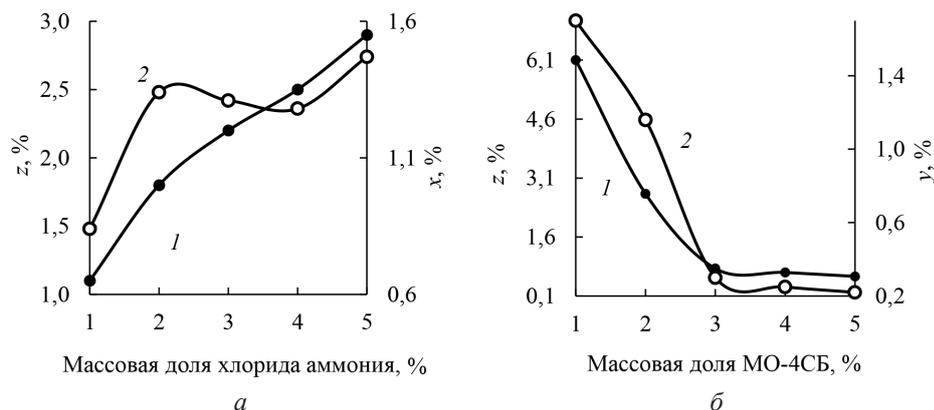


Рис. 3. Влияние массовой доли хлорида аммония (а) и МО-4СБ (б) на содержание гидроксиметильных групп (1) и свободного формальдегида (2) в отвержденном клее
Fig. 3. The effect of the mass fraction of ammonium chloride (а) and МО-4СБ (б) on the content of hydroxymethyl groups (1) and free formaldehyde (2) in the cured glue composition

Замена хлорида аммония на МО-4СБ позволяет значительно повысить реакционную способность смеси КФ- и МКФ-олигомеров (рис. 3, б). Модификатор-отвердитель неэффективен при малых расходах, однако при массовой доле более 3 % содержание гидроксиметильных групп в отвержденном клее становится ниже 1 %, т. е. меньше, чем в клее без БСП.

Для сравнения структуры отвержденных клеев методом ИК-спектроскопии исследовали композиции, полученные без наполнителей, с 1 % хлорида аммония, и образцы, содержащие 8 % каолина и 1 % хлорида аммония, 4 % БСП и 5 % хлорида аммония, 4 % БСП и 4 % МО-4СБ (рис. 4). Все варианты имеют сигналы, характерные для отвержденных КФС [9, 18], однако у образца, содержащего 4 % БСП и 4 % МО-4СБ, наиболее четко проявляется сильная полоса в области 2960 см^{-1} , относящая к валентным колебаниям связи С–Н в метиленовых связях ($-\text{CH}_2-$).

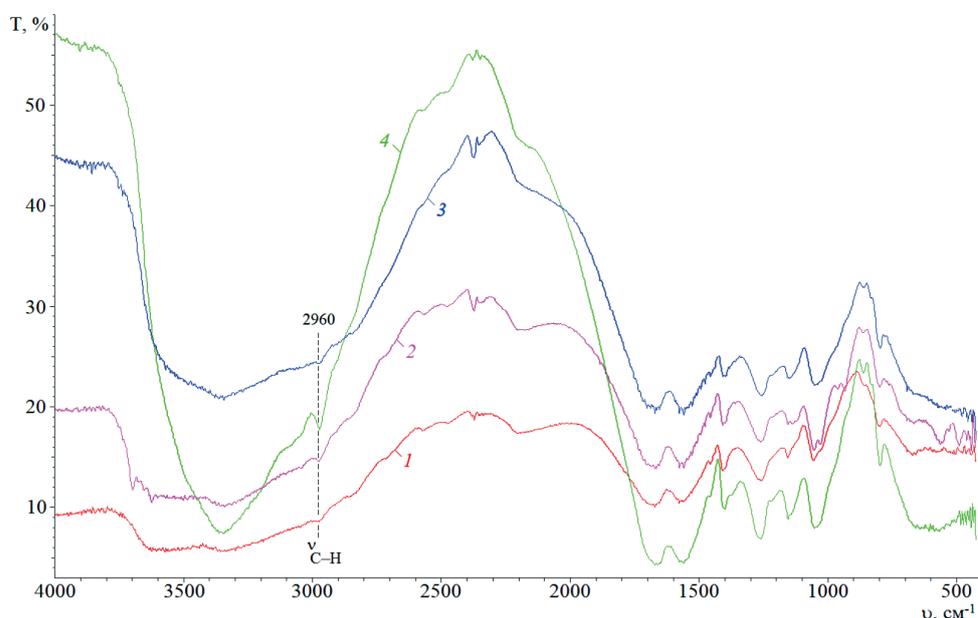


Рис. 4. ИК-спектры отвержденных образцов карбамидоформальдегидного клея в композициях: 1 – без наполнителей, с 1 % хлорида аммония; 2 – с 8 % каолина и 1 % хлорида аммония; 3 – с 4 % БСП и 5 % хлорида аммония; 4 – с 4 % БСП и 4 % модификатора-отвердителя МО-4СБ

Fig. 4. IR spectra of cured samples of urea-formaldehyde glue in compositions: 1 – without adding any fillers, with 1 % of ammonium chloride; 2 – with 8 % of kaolin and 1 % of ammonium chloride; 3 – with 4 % of PRFs and 5 % of ammonium chloride; 4 – with 4 % of PRFs and 4 % of modifier-curing agent MO-4СБ

Увеличение количества метиленовых связей говорит о более глубоком отверждении клея и, в случае смеси КФС и БСП, взаимодействии КФ- и МКФ-олигомеров в условиях горячего прессования. Важно отметить, что образец, содержащий 4 % БСП и 5 % хлорида аммония, не дает подобного результата. Это подтверждает данные химического анализа, указывающие на отсутствие сополиконденсации КФ- и МКФ-олигомеров при использовании классического отвердителя.

Испытания модельных образцов ДСтП (табл. 2) показали, что с увеличением массовой доли МО-4СБ в клеевой композиции растут прочность и водостойкость плит, снижается их токсичность. Плиты из связующего, содержащего 4 % БСП и 4...5 % модификатора-отвердителя, имеют физико-механические показатели, сопоставимые с показателями плит из связующего, содержащего 8 % каолина и 1 % хлорида аммония (см. табл. 1). При этом количество формальдегида в плитах с исследуемыми наполнителями на 40 % ниже по сравнению с контрольным образцом.

Таблица 2

Влияние массовой доли отвердителя в связующем на физико-механические показатели древесностружечных плит

Table 2

The effect of the mass fraction of the curing agent in the binder on the physical and mechanical parameters of the particle boards

Показатель	4 % БСП при массовой доле МО-4СБ, %					Контроль
	1	2	3	4	5	
ρ , кг/м ³	623 ± 34	619 ± 25	626 ± 27	628 ± 31	629 ± 24	637 ± 20
$\sigma_{изг}$, МПа	10,1 ± 1,5	11,3 ± 1,3	14,6 ± 2,2	16,8 ± 2,2	19,2 ± 2,1	13,0 ± 1,3
ΔW , %	92 ± 11	102 ± 10	98 ± 7	92 ± 10	92 ± 4	104 ± 5
ΔS , %	45 ± 4	38 ± 4	37 ± 3	30 ± 3	30 ± 3	44 ± 6
$E_{ф}$, мг/100 г	13,1 ± 0,3	8,2 ± 0,3	5,9 ± 0,4	6,0 ± 0,3	6,1 ± 0,2	7,0 ± 0,4

Примечание: Контроль – ДСтП из клея с 4 % БСП и 5 % хлорида аммония.

Отдельно следует сказать о показателях плит со связующим из 4 % БСП и 5 % хлорида аммония (контроль). Низкие результаты физико-механических испытаний косвенно подтверждают результаты химического и инструментального (ИК-спектроскопия) анализа отвержденных клеев. Очевидно, что даже при больших расходах хлорид аммония не подходит для отверждения композиции из КФС и БСП.

Согласно данным табл. 3, фанера, изготовленная из клея, содержащего 4 % БСП и 4 % МО-4СБ, имеет на 15 % большую прочность при скалывании по клеевому слою, чем фанера из клея с контрольной рецептурой (8 % каолина и 1 % хлорида аммония).

Таблица 3

Физико-механические показатели фанеры

Table 3

Physical and mechanical parameters of plywood

Показатель	4 % БСП при норме расхода клея		6 % БСП при норме расхода клея		Контроль
	97 г/м ²	115 г/м ²	97 г/м ²	115 г/м ²	
ρ , кг/м ³	580 ± 15	680 ± 14	582 ± 14	694 ± 11	703 ± 11
h , мм	4,3 ± 0,1	4,3 ± 0,1	4,3 ± 0,1	4,2 ± 0,1	4,3 ± 0,1
ω , %	5,1 ± 0,3	5,0 ± 0,4	5,8 ± 0,3	5,9 ± 0,5	3,7 ± 0,3
$\sigma_{ск}$, МПа	1,05 ± 0,05	1,45 ± 0,03	0,91 ± 0,04	1,06 ± 0,05	1,20 ± 0,07

Примечание: h – толщина; ω – влажность; $\sigma_{ск}$ – предел прочности при скалывании по клеевому слою. Контроль – фанера из клея с 8 % каолина и 1 % хлорида аммония.

Увеличение прочности позволяет сократить норму расхода клея почти на 15 %. При этом клей, содержащий 4 % БСП, обеспечивает значение показателя в пределах требований стандарта. Такого же эффекта с фанерой из клея, содержащего 6 % БСП и 4 % МО-4СБ, добиться не удалось. Очевидно, каталитического действия модификатора-отвердителя при таком расходе недостаточно для придания фанере свойств даже на уровне контроля и требуется корректировка рецептуры.

Выводы

1. Бумажно-смоляные пленки, измельченные в порошок фракции 0,2/–, при совмещении с карбамидоформальдегидной смолой выполняют основную функцию наполнителей фанерных клеев. Условная вязкость клеевой композиции при ведении в смолу 4...6 % порошка увеличивается на 80...110 %.

2. Бумажно-смоляные пленки благодаря содержанию пропиточной меламинокарбамидоформальдегидной смолы могут действовать как реакционноспособные по отношению к компонентам карбамидоформальдегидной смолы соединения, однако для химического взаимодействия в условиях горячего прессования фанеры требуется заменить хлорид аммония на более эффективный отвердитель. Определением остаточных гидроксиметильных групп в отвержденных клеях, а также анализом ИК-спектров отвержденных композиций обнаружена совместная поликонденсация карбамидо- и меламинокарбамидоформальдегидных олигомеров при совмещении карбамидоформальдегидной смолы с 4 % бумажно-смоляных пленок и 4 % модификатора-отвердителя МО-4СБ.

3. Образцы модельных древесностружечных плит и фанеры, содержащие композиции из 4 % бумажно-смоляных пленок и 4...5 % МО-4СБ, отличаются большими прочностью, водостойкостью и меньшей токсичностью, чем образцы из клея с классической рецептурой (8 % каолина и 1 % хлорида аммония). Прочность при скалывании по клеевому слою у фанеры из клея с 4 % порошка из бумажно-смоляных пленок и 4 % МО-4СБ на 15 % выше, чем у контроля. Рост прочности позволяет сократить норму расхода клея на 15 % при сохранении прочностных показателей в пределах требований ГОСТ 3916.1–2018.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. *Бараш Л.И.* Слоистые пластики, декоративные поверхности. СПб.: Химиздат, 2007. 256 с.

Barash L.I. *Laminates and Decorative Surfaces*. Saint Petersburg, Khimizdat Publ., 2007. 256 p. (In Russ.).

2. *Волков А.В., Кондратьев В.П., Орлов А.Т., Редькина Т.П., Шевандо Т.В., Шорникова Н.Ю., Варыгин В.С., Филиппова Е.О., Соколова Е.Г.* Справочник фанерщика / под ред. А.В. Волкова, А.Т. Орлова. СПб.: Политехн. ун-т, 2010. 486 с.

Volkov A.V., Kondrat'yev V.P., Orlov A.T., Red'kina T.P., Shevando T.V., Shornikova N.Yu., Varygin V.S., Filippova E.O., Sokolova E.G. *Handbook of Plywood Producer*. Saint Petersburg, SPbPU Publ., 2010. 486 p. (In Russ.).

3. *Гамова И.А., Абрамов Н.А., Чернышева Э.С.* Использование отходов декоративных бумажно-смоляных пленок // Древесные плиты: теория и практика: материалы XXII Междунар. науч.-практ. конф., 20–21 марта 2019 г. / под ред. А.А. Леоновича. СПб.: Политехн. ун-т, 2019. С. 48–52.

Gamova I.A., Abramov N.A., Chernysheva E.S. Waste Processing of Decorative Paper-Resin Films. *Wood Boards: Theory and practice. Proceedings of the 22nd International Scientific and Practical Conference*. Saint Petersburg, SPbPU Publ., 2019, pp. 48–52. (In Russ.).

4. Иванов Д.В., Екатеринчева М.А., Калашников А.А., Печковская Д.А., Никифорова П.К., Елисейев Д.М. Использование модификаторов-отвердителей серии МО-4 как компонентов клеев из карбамидоформальдегидной смолы // *Древесные плиты и фанера: теория и практика: материалы Всерос. науч.-практ. конф., 17–18 марта 2021 г.* СПб.: Политех-Пресс, 2021. С. 110–117.

Ivanov D.V., Ekaterincheva M.A., Kalashnikov A.A., Pechkovskaya D.A., Nikiforova P.K., Eliseyev D.M. The Use of MO-4 Series Modifiers-Hardening Agents as Components of Urea-Formaldehyde Resin Glues. *Wood Boards: Theory and Practice. Proceedings of the 24th International Scientific and Practical Conference*. Saint Petersburg, Politekh-Press, 2021, pp. 110–117. (In Russ.).

5. Кастерина Т.Н., Калинина Л.С. Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс. М.: Госхимиздат, 1963. 288 с.

Kasterina T.N., Kalinina L.S. *Chemical Methods for Studying Synthetic Resins and Plastics*. Moscow, Goskhimizdat Publ., 1963. 288 p. (In Russ.).

6. Кондратьев В.П., Доронин Ю.Г. Водостойкие клеи в деревообработке. М.: Лесн. пром-сть, 1988. 216 с.

Kondrat'yev V.P., Doronin Yu.G. *Waterproof Glues for Woodworking*. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1988. 216 p. (In Russ.).

7. Мурзин В.С., Кантиева Е.В., Пономаренко Л.В. Эффективность применения наполнителей при производстве фанеры на малотоксичных карбамидоформальдегидных смолах // *Лесотехн. журн.* 2012. № 3(7). С. 20–24.

Murzin V.S., Kantiyeva E.V., Ponomarenko L.V. Efficiency of Fillers in the Production of Plywood Based on Low-Toxic Urea-Formaldehyde Resins. *Forestry Engineering Journal*, 2012, no. 3(7), pp. 20–24. (In Russ.).

8. Пермяков А.В., Гамова И.А., Иванов Д.В. Модифицирование клея для фанеры измельченными отходами бумажно-смоляных пленок // *Древесные плиты и фанера: теория и практика: материалы Всерос. науч.-практ. конф., 17–18 марта 2021 г.* СПб.: Политех-Пресс, 2021. С. 94–98.

Permyakov A.V., Gamova I.A., Ivanov D.V. Modification of Plywood Glue with Shredded Waste of Paper-Resin Films. *Wood Boards: Theory and Practice. Proceedings of the 24th International Scientific and Practical Conference*. Saint Petersburg, Politekh-Press, 2021, pp. 94–98. (In Russ.).

9. Плотникова Г.П., Плотников Н.П. Модификация связующего для использования некондиционного сырья в производстве древесностружечных плит // *Системы. Методы. Технологии.* 2013. № 2(18). С. 142–146.

Plotnikova G.P., Plotnikov N.P. Modification of Binder to Use Off-Grade Raw Materials in Chipboard Production. *Systems. Methods. Technologies*, 2013 vol. 2(18), pp. 142–146. (In Russ.).

10. Романов Н.М. Отверждение смесей карбамидоформальдегидных и меламиноформальдегидных смол. Существование критических соотношений // *Состояние и перспективы развития производства древесных плит: тез. докл. Междунар. науч.-практ. конф., 15–16 марта 2006 г.* Балабаново, 2006. С. 76–85.

Romanov N.M. Hardening of Urea-Formaldehyde and Melamine-Formaldehyde Resins Mixtures. Existence of Critical Ratios. *State and Prospects for the Development of Wood-Based Panels: Abstracts of the International Scientific and Practical Conference*. Balabanovo, 2006, pp. 76–85. (In Russ.).

11. *Роффаэль Э.* Выделение формальдегида из древесностружечных плит: пер. с нем. А.П. Штембаха и В.Б. Семеновой / под ред. А.А. Эльберта. М.: Экология, 1991. 160 с.
Roffael E. *Die Formaldehyd-Abgabe von Spanplatten und anderen Werkstoffen*. Transl. from German by A.P. Shtembakh and V.B. Semyonova. Ed. by A.A. El'bert. Moscow, Ekologiya Publ., 1991. 160 p. (In Russ.).
12. Смола карбамидоформальдегидная КФМТ-15 // ПКФ Поволжье. Режим доступа: <http://pkf-volga.ru/smola-karbamidoformaldegidnaya-kfmt-15> (дата обращения: 23.04.21).
Urea-Formaldehyde Resin КФМТ-15. *PKF Povolzhye*. (In Russ.).
13. *Шишаков Е.П., Шпак С.И., Чубис П.А., Шевчук М.О.* Влияние наполнителей и катализаторов на физико-химические свойства карбамидоформальдегидных смол // Тр. БГТУ. № 4. Химия, технология органических веществ и биотехнология. 2015. № 4(177). С. 102–108.
Shishakov E.P., Shpak S.I., Chubis P.A., Shevchuk M.O. Fillers and Catalysts Effect on the Physicochemical Properties of Urea-Formaldehyde Resins. *Proceedings of BSTU, Series 4. Chemistry, Organic Substances, Technology and Biotechnology*, 2015, no. 4(177), pp. 102–108. (In Russ.).
14. *Эльберт А.А.* Химическая технология древесностружечных плит. М.: Лесн. пром-сть, 1984. 224 с.
El'bert A.A. *Chemical Technology of Particle Boards*. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1984. 224 p. (In Russ.).
15. Ayrilmis N., Kwon J.-H., Lee S.-H., Han T.-H., Park C.-W. Microfibrillated-Celulose-Modified Urea-Formaldehyde Adhesives with Different F/U Molar Ratios for Wood-Based Composites. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2016, vol. 30, iss. 18, pp. 2032–2043. <https://doi.org/10.1080/01694243.2016.1175246>
16. Cui H.-W., Du G.-B. Development of a Novel Polyvinyl Acetate Type Emulsion Curing Agent for Urea Formaldehyde Resin. *Wood Science and Technology*, 2013, vol. 47, iss. 1, pp. 105–119. <https://doi.org/10.1007/s00226-012-0489-4>
17. Dziurka D., Mirski R. Properties of Liquid and Polycondensed UF Resin Modified with pMDI. *Drvna Industrija*, 2014, vol. 65, no. 2, pp. 115–119. <https://doi.org/10.5552/drind.2014.1321>
18. Edoga M. Ethylated Urea-Ether-Modified Urea-Formaldehyde Resins, Part I: Structural and Physic Chemical Properties. *Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies*, 2006, vol. 5(9), pp. 121–136.
19. Kunaver M., Medved S., Čuk N., Jasiukaitytė E., Poljanšek I., Strnad T. Application of Liquefied Wood as a New Particle Board Adhesive System. *Bioresource Technology*, 2010, vol. 101, iss. 4, pp. 1361–1368. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.09.066>
20. Wang Z., Xue J.W., Qu J.B., Liu W.X. Synthesis of Wood Lignin-Urea-Formaldehyde Resin Adhesive. *Advanced Materials Research*, 2012, vol. 560-561, pp. 242–246. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.560-561.242>

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов
Conflict of interest: The authors declare that there is no conflict of interest

Вклад авторов: Все авторы в равной доле участвовали в написании статьи
Authors' Contribution: All authors contributed equally to the writing of the article