

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ АМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

М.Ю. Екимова<sup>1✉</sup>, В.Е. Цветков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Научно-испытательный центр 4-го Государственного центрального межвидового полигона Министерства обороны Российской Федерации, Россия, 416550, Астраханская обл., г. Знаменск, ул. Королева, д. 1

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» (Мытищинский филиал), Россия, 141005, Московская обл., г. Мытищи, ул. 1-я Институтская, д. 1

mashula111@yandex.ru

Представлен метод синтеза пропиточных модифицированных аминокформальдегидных смол, отличительной особенностью которого является получение смол бесщелочным катализом, за счет введения модификатора-катализатора на основе солей полифункциональных кислот, позволяющей улучшить физико-механические свойства смол, а также сократить количество дорогостоящего меламина. Подробно и поэтапно описан ход синтеза аминокформальдегидных смол с разным мольным соотношением меламина и карбамида к формальдегиду, приведены рецептуры смол. Приведены графические зависимости свойств исследуемых смол, наглядно показывающие, что введение модификатора-катализатора позволяет провести синтез при постоянном значении pH и приводит к снижению содержания свободного формальдегида, сохраняя реакционную способность. Охарактеризованы такие свойства как вязкость, пенетрационная способность, поверхностное натяжение полученных модифицированных аминокформальдегидных смол. Сделан вывод об улучшении основных технологических свойств и увеличении срока хранения с помощью модифицирования аминокформальдегидных смол.

**Ключевые слова:** аминокформальдегидные смолы, модифицирование, бесщелочной катализ, меламина

**Ссылка для цитирования:** Екимова М.Ю., Цветков В.Е. Синтез и свойства модифицированных аминокформальдегидных смол // Лесной вестник / Forestry Bulletin, 2024. Т. 28. № 3. С. 124–132.

DOI: 10.18698/2542-1468-2024-3-124-132

Аминокформальдегидные смолы, обладающие такими положительными качествами, как высокая прочность, тепло-, водо-, износо- и светостойкость, имеют огромный спектр применения в деревообрабатывающей промышленности. Преимуществами изделий на их основе являются большая прочность и теплостойкость, устойчивость к горению, высокие декоративные качества и способность окрашиваться во всевозможные цвета [1–4].

### Цель работы

Помимо положительных свойств аминокформальдегидные смолы имеют такие недостатки, как низкая молекулярная масса, низкая стабильность, повышенный расход меламина при производстве, высокое содержание свободного формальдегида в смоле и в облицованной плите. Поэтому модифицирование аминокформальдегидных смол актуальная и технически перспективная задача [5–10].

Модифицирующий агент должен удовлетворять следующим требованиям: участвовать в процессе структурирования олигомера; повышать термогидролитическую устойчивость отвержденной смолы; быть нетоксичным; снижать хрупкость отвержденной аминокформальдегидной

смолы, одновременно не уменьшая ее твердость [11–15].

### Материалы и методы

Разработан метод синтеза пропиточных модифицированных аминокформальдегидных смол, отличительная особенность которого заключается в получении смол бесщелочным катализом, что позволяет улучшить физико-механические свойства смол, сократить потребление дорогостоящего меламина [16–18].

Проведены исследования по модификации аминокформальдегидных смол солями полифункциональных органических кислот. В качестве модификатора также был использован диэтиленгликоль [4, 17, 19, 20, 21]. Основными предпосылками для выбора в качестве модифицирующих веществ диэтиленгликоля и солей полифункциональных органических кислот послужили нижеследующие положения.

1. Введение между звеньями карбамида и меламина в макромолекуле олигомера молекул с длинной гибкой цепочкой в значительной степени увеличивает эластичность материала. К низкомолекулярным пластификаторам этого типа относится диэтиленгликоль.

2. Изменение pH формалина, нейтрализованного некоторыми солями полифункциональных

органических кислот, не происходит при его нагревании до 40 °С.

3. При проведении синтеза в среде с постоянным значением pH образуются метилольные соединения карбамида и меламина более устойчивы, что обуславливает высокую стабильность получаемых смол [21, 22].

Продукты поликонденсации при последующей переработке переходят в твердое неплавкое состояние. Большое значение здесь имеет оптимальный выбор условий синтеза и катализаторов отверждения.

С физической стороны процесс отверждения по состоянию смолы принято условно подразделять на две стадии. Первая стадия (золь — гель) заканчивается с потерей текучести. На этой стадии выделяется основное количество воды, снижается количество растворимых в воде фракций полимера, наблюдается снижение метилольных групп, возникают дополнительные водородные связи. Смола приобретает редкосетчатую структуру. На второй стадии (гель — твердое тело) происходит переход олигомера в неплавкое и нерастворимое состояние, завершается процесс образования сетчатой структуры, увеличивается плотность упаковки полимера [23–25].

Регулируя процесс структурообразования, можно изменить конечные свойства аминокформальдегидных смол, повлиять на процесс отверждения путем рационального подбора отверждающей системы. Подбор эффективной отверждающей системы позволит полнее провести процесс структурирования смолы, повысить физико-механические показатели покрытий, уменьшить количество свободного формальдегида, улучшить перерабатываемость [26–28].

## Результаты и обсуждение

Разработанный метод синтеза аминокформальдегидных смол, который производился при разном мольном соотношении меламина и карбамида к формальдегиду в пределах 1:1,8 ... 1:2,2. При этом количество модификатора-катализатора (модификатор-катализатор НЛ) варьировалось от 0,1 до 0,5 %. Рецептура аминокформальдегидных смол с разным мольным соотношением карбамида и меламина к формальдегиду и различным содержанием модификатора-катализатора приведена в табл. 1.

**Ход синтеза.** В емкость для подготовки конденсационного раствора загружается формалин и модификатор-катализатор, включается мешалка, затем загружается диэтиленгликоль, дистиллированная вода, меламин и включается обогрев. Нагрев продолжается до достижения температуры в реакторе до 92...95 °С. При этой температуре смесь выдерживается 30 мин. Затем через каждые 5 минут проверяется смешиваемость с водой. После достижения смешиваемости 1:1000 смесь охлаждается до температуры 85...88 °С. Добавляется карбамид и при температуре 85...88 °С выдерживается до смешиваемости с водой 1:2,0 ... 3,0. Смесь охлаждается до 20...25 °С, доводится pH до 9,5...10 и сливается в емкость для хранения [15, 22, 29].

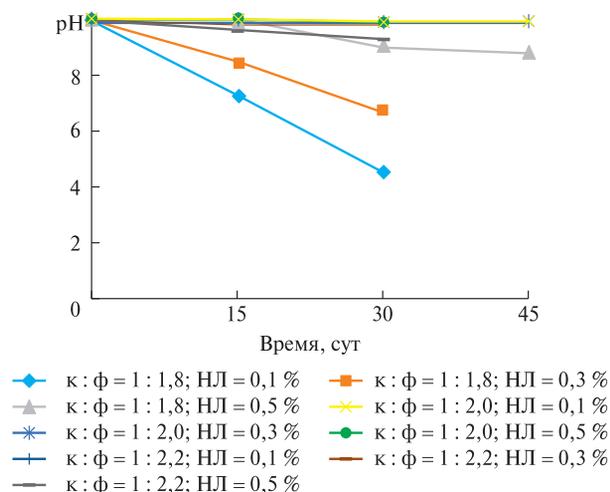
Процесс синтеза аминокформальдегидных смол идентичен для всех рецептов. Следует отметить, что у смол с мольным содержанием карбамида и меламина к формальдегиду (м+к:ф) = 1:1,8, этап от растворения меламина до наступления смешиваемости с водой 1:1000 значительно меньше, чем у смол с мольным соотношением карбамида и меламина к формальдегиду 1:2,0 и 1:2,2.

Т а б л и ц а 1

### Рецептура аминокформальдегидных смол в расчете на 1 т

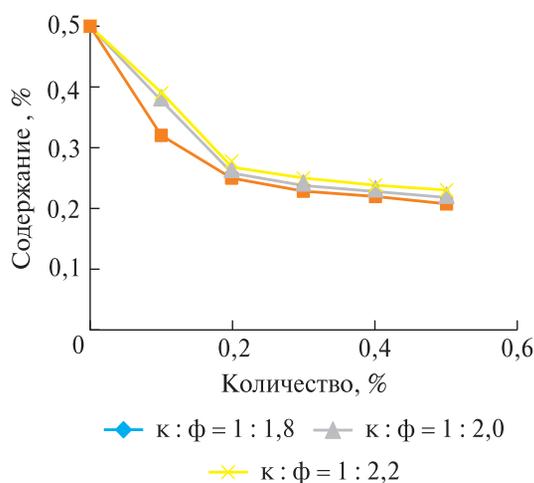
#### Formulation of aminoformaldehyde resins per 1 ton

Аминокформальдегидная смола		Наименование сырья						Едкий натр, 33%-й р-р, мас. ч.
		Меламин, мас. ч.	Формалин 37%-й р-р, мас. ч.	Карбамид, мас. ч.	Модификатор НЛ, мас. ч.	Диэтиленгликоль, мас. ч.	Дистиллированная вода, мас. ч.	
к+м:ф	НЛ, %							
1:1,8	0,1	200	520	120	1	10	152	До достижения необходимого значения pH после синтеза
1:1,8	0,3		520	120	3		148	
1:1,8	0,5		520	120	5		144	
1:2,0	0,1		600	120	1		70	
1:2,0	0,3		600	120	3		67	
1:2,0	0,5		600	120	5		65	
1:2,2	0,1		520	80	1		192	
1:2,2	0,3		520	80	3		188	
1:2,2	0,5		520	80	5		184	



**Рис. 1.** Зависимость мольного соотношения карбамида и меламина к формальдегиду и количества модификатора-катализатора НЛ от изменения аминокормальдегидной смолы во время хранения

**Fig. 1.** Dependence of the molar ratio of urea and melamine to formaldehyde and the amount of modifier-catalyst NL on the change of aminoformaldehyde resin during storage

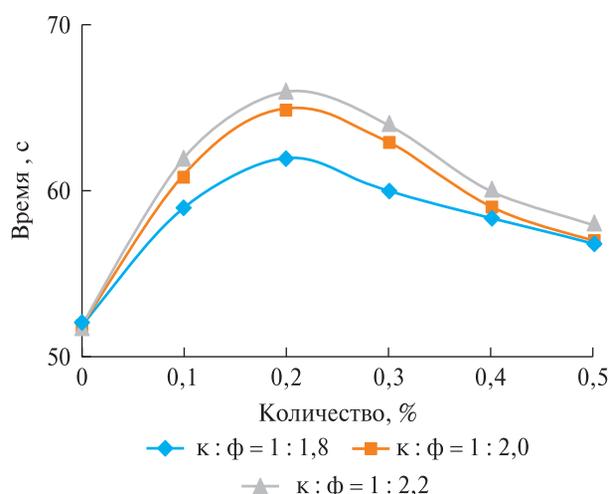


**Рис. 2.** Зависимость мольного соотношения карбамида и меламина к формальдегиду и количества модификатора-катализатора НЛ от содержания свободного формальдегида аминокормальдегидной смолы

**Fig. 2.** Dependence of the molar ratio of urea and melamine to formaldehyde and the amount of modifier-catalyst NL on the free formaldehyde content of aminoformaldehyde resin

В связи с тем что свойства свежеприготовленной аминокормальдегидной смолы в первые сутки хранения заметно изменяются, ее анализ целесообразнее производить через 24 ч с момента окончания синтеза [21, 22].

На рис. 1 представлены сравнительные зависимости, характеризующие влияние мольного соотношения карбамида и меламина к формальдегиду и количества модификатора-катализатора НЛ на изменение концентрации водородных ионов в



**Рис. 3.** Зависимость мольного соотношения карбамида и меламина к формальдегиду и количества модификатора-катализатора НЛ от изменения времени желатинизации аминокормальдегидной смолы

**Fig. 3.** Dependence of the molar ratio of urea and melamine to formaldehyde and the amount of modifier-catalyst NL on the change of gelatinisation time of aminoformaldehyde resin

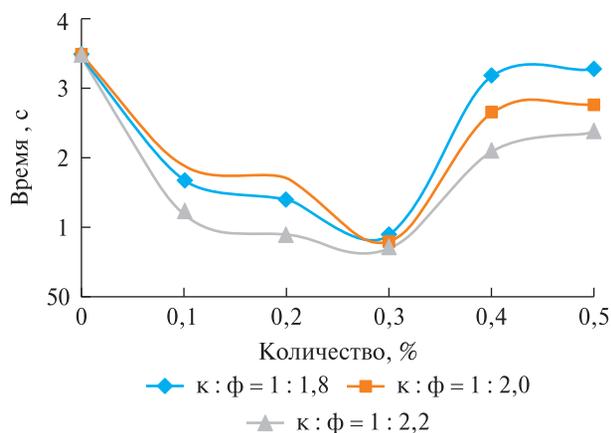
процессе хранения аминокормальдегидных смол. Полученные графические зависимости доказывают, что введение модификатора-катализатора НЛ на стадии синтеза позволяет стабилизировать изменение рН олигомера в процессе хранения.

Построены зависимости содержания свободного формальдегида от времени желатинизации аминокормальдегидных смол, изготовленных при разном мольном соотношении карбамида и меламина к формальдегиду от количества модификатора-катализатора НЛ. При определении времени желатинизации была использована стандартная методика определения времени желатинизации с отвердителем  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , рН смолы 9,8 [10, 30, 31] (рис. 2, 3).

Анализ свойств исследуемых аминокормальдегидных смол показал, что введение модификатора-катализатора НЛ позволяет провести синтез при постоянном значении рН, который приводит к снижению содержания свободного формальдегида, однако при этом сохраняется реакционная способность.

Опираясь на полученные зависимости, можно сделать вывод, что увеличение количества модификатора-катализатора НЛ свыше 0,5 % нецелесообразно, так как это не дает существенного снижения содержания свободного формальдегида и времени желатинизации.

Получены представлены данные о влиянии модификатора-катализатора НЛ на пенетрационную способность и поверхностное натяжение аминокормальдегидных смол, изготовленных при разном мольном соотношении карбамида и меламина к формальдегиду (рис. 4 и 5).



**Рис. 4.** Зависимость мольного соотношения карбамида и меламина к формальдегиду и количества модификатора-катализатора НЛ от пенетрационных свойств аминформальдегидной смолы

**Fig. 4.** Dependence of molar ratio of urea and melamine to formaldehyde and amount of modifier-catalyst NL on penetration properties of aminoformaldehyde resin

Влияние модификатора-катализатора НЛ на пенетрационную способность и поверхностное натяжение позволяет судить о способности аминформальдегидных смол смачивать и растекаться по бумажному полотну.

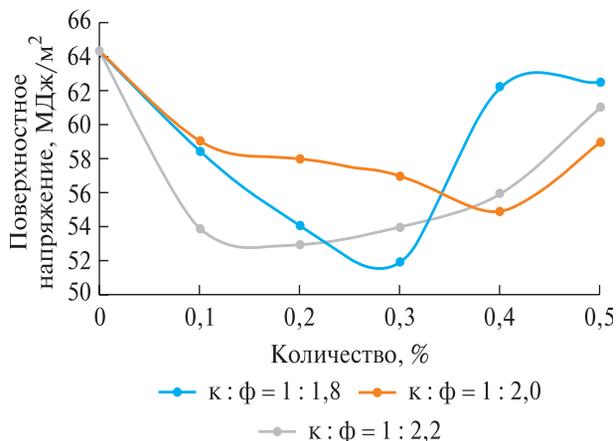
Пенетрационная способность аминформальдегидной смолы определялась на образцах бумаги размером 50×50 мм. Использовалась бумага фирмы Maза весом 80 г/м<sup>2</sup>. Поверхностное натяжение определяли по методу отрыва кольца [10, 21, 22].

Анализ рис. 4 и 5 показал, что модификатор-катализатор НЛ, вводимый в количестве от 0,1 до 0,5 %, повышает пенетрационную способность смолы, одновременно понижая ее поверхностное натяжение. Мольное соотношение карбамида и меламина к формальдегиду также оказывает влияние на поверхностное натяжение, что выражается в уменьшении поверхностного натяжения у аминформальдегидных смол с меньшим соотношением [10, 31, 32].

Из представленных на рис. 4 и 5 зависимостей видно, что увеличение количества модификатора-катализатора НЛ практически не влияет на время пенетрации аминформальдегидной смолы, но приводит к увеличению значения поверхностного натяжения, вероятно, связанное с тем, что увеличение количества модификатора-катализатора НЛ ведет к увеличению молекулярной массы, и, как следствие, увеличивается вязкость.

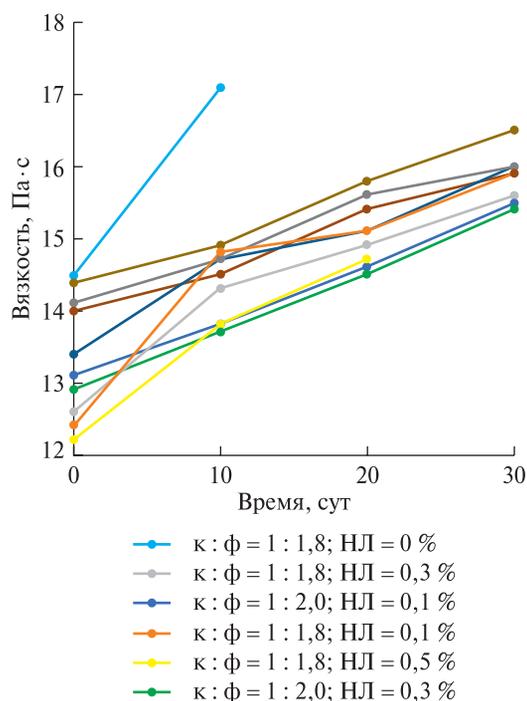
Эти выводы подтверждает рис. 6, на котором представлены зависимости изменения вязкости во времени.

Исследовано влияние количества меламина на синтез и свойства аминформальдегидных смол.



**Рис. 5.** Зависимость мольного соотношения карбамида и меламина к формальдегиду и количества модификатора-катализатора НЛ от поверхностного натяжения аминформальдегидной смолы

**Fig. 5.** Dependence of the molar ratio of urea and melamine to formaldehyde and the amount of modifier-catalyst NL on the surface tension of aminoformaldehyde resin



**Рис. 6.** Зависимость мольного соотношения карбамида и меламина к формальдегиду и количества модификатора-катализатора НЛ от вязкости аминформальдегидной смолы

**Fig. 6.** Dependence of the molar ratio of urea and melamine to formaldehyde and the amount of modifier-catalyst NL on the viscosity of aminoformaldehyde resin

Модифицирование аминформальдегидных смол модификатором-катализатором НЛ позволяет варьировать количеством меламина в пределах 20...30 % реакционной массы, сохраняя при этом физико-механические свойства смол.

Т а б л и ц а 2

**Свойства аминокрмальдегидных смол с разным количеством меламина****Properties of aminoformaldehyde resins with different amounts of melamine**

Свойства смол	Марка смолы			
	МФО-20	МФО-25	МФО-30	Базовый вариант
Содержание сухого остатка при температуре 105 °С, %	59	58	58	58 ± 1
Водородный показатель, ед. рН	9,9	9,8	9,9	9,0
Вязкость условная по ВЗ-4 при Т=20 °С, с	13,8	13,5	14,0	16,5
Смешиваемость смолы с водой, мл/мл	1:2,5	1:2,5	1:2,5	1:2
Содержание свободного формальдегида, %	0,25	0,3	0,2	0,5
Время пенетрации, с	1,5	1,8	1,6	4,8
Жизнеспособность смолы при температуре 5...23 °С, сут.	24	26	30	6...8

Т а б л и ц а 3

**Физико-химические показатели полученных бумажно-смоляных пленок****Physicochemical parameters of the obtained paper-resin films**

Пленка	Содержание летучих, %	Содержание смолы, %
Образец 1	4,49	57,36
Образец 2	3,86	54,07

Т а б л и ц а 4

**Физико-механические свойства древесно-стружечной плиты облицованной бумажно-смоляными пленками****Physico-mechanical properties of chip board faced with paper-resin films**

Наименование метода контроля	Время воздействия	Норма	Образец 1	Образец 2
Гидротермическая стойкость покрытия	1 ч	Допускаются незначительная потеря блеска, проявление структуры плиты-основы	Выдержано	Выдержано
Стойкость покрытия к истиранию по ГОСТ 27820, оборотов, не менее	–	Группа: «А» — не менее 65 «Б» — не нормируется «У» — не менее 100	97	73
Кислотный тест	10 мин	–	Норма	Норма

Т а б л и ц а 5

**Стойкость поверхности к пятнообразованию****Surface resistance to staining**

Наименование метода контроля	Время воздействия	Норма	Оценка, баллы	
			Образец 1	Образец 2
Вода дистиллированная	24 ч	Группа «А» и «У»: изменение внешнего вида покрытия не допускается. Группа «Б»: допускается незначительное изменение внешнего вида	1	1
Кофе (12 г/100 мл)			1	1
Спирт (96%-й)			1	1
Растительное масло			1	1
Бензин			1	2
Уксус (10%-й)			1	1
Хлорамин Б			1	1
Кофе (4 г/100 мл)			1	1
Чай (5 г/100 мл)			1	1
Лимонная кислота (10%-я)			1	2
Ацетон	10 мин		1	1

*Примечание.* 1 балл — отсутствие видимых изменений; 2 балла — едва заметное изменение блеска и цвета.

Проведена серия экспериментов синтеза аминокформальдегидных смол с различным содержанием меламина марок МФО-20, МФО-25, МФО-30. В качестве базового варианта представлена аминокформальдегидная смола марки МД с содержанием меламина 35 % (табл. 2). Анализ свойств исследуемых аминокформальдегидных смол показал, что введение модификатора-катализатора НЛ в количестве 1 % позволяет провести синтез с разным количеством меламина, но при одинаковом мольном соотношении, с помощью введения дополнительного карбамида и при постоянном значении рН.

Таким образом, можно сделать вывод, что введение модификатора-катализатора НЛ позволяет уменьшить количество меламина в аминокформальдегидной смоле, не ухудшая при этом ее основных физико-механических свойств.

Изготовлены бумажно-смоляные пленки с применением аминокформальдегидных смол марки МД (смола, синтезируемая на заводе, бралась в качестве базового варианта для сравнения) производства ООО «Метадинея», аминокформальдегидная смола марки МФО-20, декоративной бумаги производства компании «Schattdecor AG», массой 65 г/м.

#### Рецептура № 1 (образец 1)

1. Смола МД, кг.....	0,5
2. Отвердитель КС-30, кг.....	0,0015
3. Добавка ЛД, кг.....	0,0015
Время помутнения при температуре 100 °С, мин.....	4,02

#### Режимы пропитки

Температура в сушильной камере, °С.....	160
Время пропитки, мин.....	5

#### Рецептура № 2 (образец 2)

1. Смола МФО-20, кг.....	0,5
2. Отвердитель С-30У, кг.....	0,0035
3. Добавка ЛД, кг.....	0,0015
Время помутнения при температуре 100 °С, мин.....	4,05

#### Режимы пропитки

Температура в сушильной камере, °С.....	160
Время пропитки, мин.....	5

Образцы пленки были проанализированы по основным показателям качества (табл. 3).

Облицовывание древесно-стружечных плит (ДСтП) бумажно-смоляными пленками, изготовленными с применением смол марок МФ, МФО-20, проводилось на лабораторном прессе, предназначенном для контроля основных физико-механических свойств (табл. 4, 5). Использовали ДСтП толщиной 16 мм (производства компании «МК «Шатура») [31–36].

#### Режим облицовывания

Температура плит пресса, °С.....	195
Давление, МПа.....	47
Время прессования, с.....	30

## Выводы

Модифицирование аминокформальдегидных смол позволяет стабилизировать реакционную смесь на стадии с разным мольным соотношением меламина и карбамида к формальдегиду, а также приводит к улучшению основных технологических свойств и увеличению срока хранения аминокформальдегидных смол. Облицованные ДСтП, полученные на основе синтезируемых аминокформальдегидных смол, удовлетворяют европейским стандартам EN как нетоксичные ДСтП,

## Список литературы

- [1] Волынский В.Н. Технология древесных плит и композиционных материалов. СПб.: Лань, 2010. 336 с.
- [2] Нестеренко Е.А. Система автоматизированного управления процессом прессования стружечных брикетов в производстве древесностружечных плит // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика, 2017. Т. 5. № 4 (30). С. 66–68.
- [3] Tsvetkov V.E., Zueva M.Y. Synthesis and properties of modified melamine formaldehyde impregnating oligomers // Polymer Science, Series D, 2011, t. 4, no. 3, pp. 164–166.
- [4] Yanyang C., Malysheva G.V. Optimization of the curing modes of three-layer honeycomb panels // J. of physics: conference series. Advances in Composites Science and Technologies 2020, ACST 2020, t. 1990, 2021, p. 012074.
- [5] Амирасланова М.Н. Пути практического применения аминокформальдегидных смол // Пластические массы, 2018. № 1–2. С. 44–48.
- [6] Романов Н.М. Современное состояние исследований меламинаминокформальдегидных смол // Пластические массы, 2004. № 2. С. 3–11.
- [7] Цветков В.Е., Зуева М.Ю. Способ изготовления пропиточных олигомеров. Пат. RU 2535226 от 09.10.2014.
- [8] Криворотова А.И., Усольцев О.А. Применение модифицированного связующего для изготовления низкотоксичных древесностружечных плит // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика, 2015. Т. 3. № 2–2 (13–2). С. 427–430.
- [9] Ekimova M.Y., Tsvetkov V.E., Machneva O.P. Aminoformaldehyde oligomers modified with salts of polyfunctional acids // Polymer Science, Series D, 2021, t. 14, no. 1, pp. 13–16.
- [10] Зуева М.Ю. Ламинирование древесностружечных плит текстурными бумагами, пропитанными меламинакарбамидоформальдегидными олигомерами: дис. ... канд. техн. наук. Москва, МГУЛ, 2012.
- [11] Machneva O.P., Tsvetkov V.E., Ekimova M.Y. Polyatomic alcohols as urea-formaldehyde resin modifiers // Polymer Science, Series D, 2019, t. 12, no. 2, pp. 124–127.
- [12] Соколова Е.Г., Варанкина Г.С., Русаков Д.С. Карбамидомеламинаминокформальдегидная смола для получения водостойкой фанеры // Клеи. Герметики. Технологии, 2022. № 2. С. 39–43.
- [13] Тимошина Ю.А., Вознесенский Э.Ф., Островская А.В., Латфуллин И.И. Применение модифицированных аминосмол и ННТП-обработки для повышения адгезионной прочности композиционных материалов на основе полиамидных волокон // Дизайн. Материалы. Технология, 2019. № 2 (54). С. 48–50.

- [14] Цветков В.Е., Цветкова Н.Н., Разуваева М.В., Мачнева О.П., Зуева М.Ю., Мачнева Н.А., Мачнев А.П., Колчев В.И. Способ изготовления карбамидоформальдегидного олигомера. Пат. RU 2527786 С1, 10.09.2014. Заявка № 2013119163/05 от 25.04.2013.
- [15] ГОСТ 23234–78. Плиты древесностружечные. Метод определения удельного сопротивления нормальному отрыву наружного слоя. М.: Изд-во стандартов, 1988. 3 с.
- [16] Lyakhov E.Y., Zorin V.A. The Influence of Technological Modes on the Quality of Coatings Made of Powder Polymer-Composite Materials // *Polymer. Sci. Ser. D*, 2023, v. 16, pp. 89–93.
- [17] Sokolova E.G., Rusakov D.S., Chubinsky A.N., Varankina G.S., Ugryumov S.A. A study of the properties of melamine–carbamide–formaldehyde resins modified with lignosulphonates // *Polymer Science, Series D*, 2021, t. 14, no. 4, pp. 508–512.
- [18] Цветков В.Е., Зуева М.Ю. Способ изготовления пропиточных олигомеров. Пат. RU 2446193 С1, 27.03.2012. Заявка № 2010139821/05 от 29.09.2010.
- [19] Sokolova E.G., Rusakov D.S., Chubinskiy A.N., Varankina G.S., Ugryumov S.A. Evaluation of the operational characteristics of modified synthetic resins and plywood on their basis // *Polymer Science, Series D*, 2021, t. 14, no. 2, pp. 164–168.
- [20] Азаров В.И., Цветков В.Е. Технология связующих и полимерных материалов. М.: Лесная пром-ть, 1985. 216 с.
- [21] Пасько Ю.В. Учебно-методическое пособие технология и применение полимеров в деревообработке. М.: МГУЛ, 2015. 36 с.
- [22] Екимова М.Ю., Цветков В.Е., Мачнева О.П. Аминоформальдегидные олигомеры, модифицированные солями полифункциональных кислот // *Клеи. Герметики. Технологии*, 2020. № 6. С. 37–40.
- [23] Цветков В.Е., Зуева М.Ю., Мачнева О.П., Разуваева М.В., Екимова И.А., Екимов Н.Ю., Балюков В.В., Фахретдинов Х.А., Карпова Т.Н. Способ изготовления карбамидоформальдегидного олигомера. Пат. RU 2534550 С1, 27.11.2014. Заявка № 2013119174/05 от 25.04.2013.
- [24] Цветков В.Е., Зуева М.Ю., Мачнева О.П., Разуваева М.В., Екимова И.А., Екимов Н.Ю., Балюков В.В., Фахретдинов Х.А. Способ изготовления пропиточных олигомеров. Пат. RU 2535226 С1, 10.12.2014. Заявка № 2013119171/05 от 25.04.2013.
- [25] ГОСТ 10633–78. Плиты древесностружечные. Методы испытания. Взамен ГОСТ 10633–73; Введ. 01.01.80 до 01.01.90. М.: Изд-во стандартов, 1988. 5 с.
- [26] Екимова М.Ю. Аминоформальдегидные смолы в производстве облицованных древесно-стружечных плит. Уфа: Аэтерна, 2023. 128 с.
- [27] Цветков В.Е. Учебно-методическое пособие технология и применение полимеров в деревообработке. М.: МГУЛ, 2015. 36 с.
- [28] ГОСТ Р 52078–2003. Плиты древесностружечные, облицованные пленками на основе термореактивных полимеров. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 2003. Введ. 01.01.2004. 18 с.
- [29] ГОСТ 10634–88. Плиты древесностружечные. Методы испытания. Взамен ГОСТ 10634–78. Введ. 01.01.90 до 01.01.95. М.: Изд-во стандартов, 1989. 5 с.
- [30] ГОСТ 10635–88. Плиты древесностружечные. Методы определения предела прочности и модуля упругости при изгибе. Взамен ГОСТ 10635–78; Введ. 01.01.90 до 01.01.95. М.: Изд-во стандартов, 1989. 5 с.
- [31] ГОСТ 10636–90. Плиты древесностружечные. Метод определения предела прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты. Взамен ГОСТ 10636–78. Введ. 01.01.91 до 01.01.96. М.: Изд-во стандартов, 1990. 6 с.
- [32] Сацура В.М., Баженов В.А., Карасев Е.И., Махарадзе Н.И. Нагревательная плита для изготовления древесностружечных плит. А.С. SU 683909 А1, 05.09.1979. Заявка № 2596064 от 30.03.1978.
- [33] Tsvetkov V.E., Machneva O.P., Ekimova M.Y. Obtaining lined environmentally friendly wood-based panels // *J. of Physics: Conference Series. Ser. Advances in Composites Science and Technologies 2020, ACST 2020*, v. 2021, p. 012073.
- [34] Мачнева О.П., Цветков В.Е., Екимова М.Ю. Многоатомные спирты как модификаторы карбамидоформальдегидных смол // *Клеи. Герметики. Технологии*, 2018. № 12. С. 15–18.
- [35] Кочева М.Н., Цыгарова М.В. Исследование факторов, влияющих на качество поверхности древесностружечных плит по дефектам в ООО Промышленный комбинат древесных плит // *Актуальные проблемы развития лесного комплекса: Матер. Междунар. науч.-техн. конф. Министерство образования и науки РФ, Правительство Вологодской области, Вологодский государственный университет, Департамент лесного комплекса Вологодской области*, 2015. С. 101–103.
- [36] Tsvetkov V.E., Nikitin A.A., Semochkin Y.A., Tsvetkova N.N., Machneva O.P. Properties of composites based on melamine–formaldehyde binding agents // *Polymer Science, Series D*, 2022, t. 15, no. 1, pp. 49–53.

## Сведения об авторах

**Екимова Мария Юрьевна**  — канд. техн. наук, ст. науч. сотр. Научно-испытательного центра 4-го Государственного центрального межвидового полигона Министерства обороны Российской Федерации, mashula111@yandex.ru

**Цветков Вячеслав Ефимович** — д-р техн. наук, академик РАЕН, профессор ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» (Мытищинский филиал)

Поступила в редакцию 17.05.2023.

Одобрено после рецензирования 28.06.2023.

Принята к публикации 22.03.2024.

# SYNTHESIS AND PROPERTIES OF MODIFIED AMINOFORMALDEHYDE RESINS

M.Y. Ekimova<sup>1</sup>✉, V.E. Tsvetkov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Research and Testing Center 4 of the State Central Interspecific Landfill of the Ministry of Defense of the Russian Federation, 1, Korolev st., 416550, Znamensk, Astrakhan reg., Russia

<sup>2</sup>BMSTU (Mytishchi branch), 1, 1st Institutskaya st., 141005, Mytishchi, Moscow reg., Russia

mashula111@yandex.ru

The article presents a method for the synthesis of impregnated modified aminoformaldehyde resins, a distinctive feature of which is the production of resins by alkaline-free catalysis, due to the introduction of a catalyst modifier based on salts of polyfunctional acids, which allows improving the physico-mechanical properties of resins, as well as to reduce the amount of expensive melamine. The synthesis of aminoformaldehyde resins with different molar ratios of melamine and urea to formaldehyde is described in detail by stages, the formulations of resins are given. The presented graphical dependences of the properties of the studied resins clearly show that the introduction of a catalyst modifier allows synthesis at a constant pH value, which leads to a decrease in the content of free formaldehyde, but at the same time the reactivity is preserved. The data on such properties as viscosity, penetration ability, surface tension of the modified aminoformaldehyde resins obtained are also presented. Modification of aminoformaldehyde resins leads to an improvement in the basic technological properties and an increase in their shelf life.

**Keywords:** aminoformaldehyde resins, modification, alkali-free catalysis, melamine

**Suggested citation:** Ekimova M.Yu., Tsvetkov V.E. *Sintez i svoystva modifitsirovannykh aminoformal'degidnykh smol* [Synthesis and properties of modified aminoformaldehyde resins]. *Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin*, 2024, vol. 28, no. 3, pp. 124–132. DOI: 10.18698/2542-1468-2024-3-124-132

## References

- [1] Volynskiy V.N. *Tekhnologiya drevesnykh plit i kompozitsionnykh materialov* [Technology of wood boards and composite materials]. St. Petersburg: Lan', 2010, 336 p.
- [2] Nesterenko E.A. *Sistema avtomatizirovannogo upravleniya protsessom pressovaniya struzhechnykh briketov v proizvodstve drevesnostruzhechnykh plit* [Automated control system for the process of pressing chip briquettes in the production of particle boards]. *Aktual'nye napravleniya nauchnykh issledovaniy XXI veka: teoriya i praktika* [Current directions of scientific research of the XXI century: theory and practice], 2017, v. 5, no. 4 (30), pp. 66–68.
- [3] Tsvetkov V.E., Zueva M.Y. Synthesis and properties of modified melamine formaldehyde impregnating oligomers. *Polymer Science, Series D*, 2011, t. 4, no. 3, pp. 164–166.
- [4] Yanyang C., Malysheva G.V. Optimization of the curing modes of three-layer honeycomb panels. *J. of physics: conference series. Advances in Composites Science and Technologies 2020, ACST 2020*, t. 1990, 2021, p. 012074.
- [5] Amiraslanova M.N. *Puti prakticheskogo primeneniya aminoformal'degidnykh smol* [Ways of practical application of aminoformaldehyde resins]. *Plasticheskie massy* [Plastic masses], 2018, no. 1–2, pp. 44–48.
- [6] Romanov N.M. *Sovremennoe sostoyanie issledovaniy melaminoformal'degidnykh smol* [Current state of research on melamine-formaldehyde resins]. *Plasticheskie massy* [Plastic masses], 2004, no. 2, pp. 3–11.
- [7] Tsvetkov V.E., Zueva M.Yu. *Sposob izgotovleniya propitochnykh oligomerov* [Method for producing impregnating oligomers]. Pat. RU 2535226 dated 10/09/2014.
- [8] Krivorotova A.I., Usol'tsev O.A. *Primenenie modifitsirovannogo svyazuyushchego dlya izgotovleniya nizkotoksichnykh drevesnostruzhechnykh plit* [Application of a modified binder for the production of low-toxic particle boards]. *Aktual'nye napravleniya nauchnykh issledovaniy XXI veka: teoriya i praktika* [Current directions of scientific research of the XXI century: theory and practice], 2015, v. 3, no. 2–2 (13–2), pp. 427–430.
- [9] Ekimova M.Y., Tsvetkov V.E., Machneva O.P. Aminoformaldehyde oligomers modified with salts of polyfunctional acids. *Polymer Science, Series D*, 2021, t. 14, no. 1, pp. 13–16.
- [10] Zueva M.Yu. *Laminirovanie drevesnostruzhechnykh plit teksturnymi bumagami, propitannymi melaminokarbamidoformal'degidnymi oligomerami* [Lamination of particle boards with textured papers impregnated with melamine-urea-formaldehyde oligomers]. *Dis.Cand. Sci. (Tech.)*. Moscow, MSUL, 2012.
- [11] Machneva O.P., Tsvetkov V.E., Ekimova M.Y. Polyatomic alcohols as urea-formaldehyde resin modifiers. *Polymer Science, Series D*, 2019, t. 12, no. 2, pp. 124–127.
- [12] Sokolova E.G., Varankina G.S., Rusakov D.S. *Karbamidomelaminoformal'degidnaya smola dlya polucheniya vodostoykoy fanery* [Urea-melamine-formaldehyde resin for producing waterproof plywood]. *Klei. Germetiki. Tekhnologii* [Adhesives. Sealants. Technologies], 2022, no. 2, pp. 39–43.
- [13] Timoshina Yu.A., Voznesenskiy E.F., Ostrovskaya A.V., Latfullin I.I. *Primenenie modifitsirovannykh aminosmol i NNTP-obrabotki dlya povysheniya adgezionnoy prochnosti kompozitsionnykh materialov na osnove poliamidnykh volokon* [Application of modified amino resins and NNTP treatment to increase the adhesive strength of composite materials based on polyamide fibers]. *Dizayn. Materialy. Tekhnologiya* [Design. Materials. Technology], 2019, no. 2 (54), pp. 48–50.
- [14] Tsvetkov V.E., Tsvetkova N.N., Razuvaeva M.V., Machneva O.P., Zueva M.Yu., Machneva N.A., Machnev A.P., Kolchev V.I. *Sposob izgotovleniya karbamidoformal'degidnogo oligomera* [Method for producing urea-formaldehyde oligomer]. Pat. RU 2527786 C1, 09/10/2014. Application No. 2013119163/05 dated 04/25/2013.
- [15] GOST 23234–78 *Plity drevesnostruzhechnye. Metod opredeleniya udel'nogo soprotivleniya normal'nomu otrывu naruzhnogo sloya* [Particle boards. Method for determining the specific resistance to normal tearing of the outer layer]. Moscow: Publishing house of standards, 1988, 3 p.

- [16] Lyakhov E.Y., Zorin V.A. The Influence of Technological Modes on the Quality of Coatings Made of Powder Polymer-Composite Materials. *Polymer. Sci. Ser. D*, 2023, v. 16, pp. 89–93.
- [17] Sokolova E.G., Rusakov D.S., Chubinsky A.N., Varankina G.S., Ugryumov S.A. A study of the properties of melamine–carbamide–formaldehyde resins modified with lignosulphonates. *Polymer Science, Series D*, 2021, t. 14, no. 4, pp. 508–512.
- [18] Tsvetkov V.E., Zueva M.Yu. *Sposob izgotovleniya propitochnykh oligomerov* [Method for producing impregnating oligomers]. Pat. RU 2446193 C1, 03/27/2012. Application No. 2010139821/05 dated 09.29.2010.
- [19] Sokolova E.G., Rusakov D.S., Chubinskii A.N., Varankina G.S., Ugryumov S.A. Evaluation of the operational characteristics of modified synthetic resins and plywood on their basis. *Polymer Science, Series D*, 2021, t. 14, no. 2, pp. 164–168.
- [20] Azarov V.I., Tsvetkov V.E. *Tekhnologiya svyazuyushchikh i polimernykh materialov* [Technology of binders and polymer materials]. Moscow: Lesnaya prom, 1985, 216 p.
- [21] Pas'ko Yu.V. *Uchebno-metodicheskoe posobie tekhnologiya i primeneniye polimerov v derevoobrabotke* [Educational and methodological manual technology and application of polymers in woodworking]. Moscow: MGUL, 2015, 36 p.
- [22] Ekimova M.Yu., Tsvetkov V.E., Machneva O.P. *Aminoformal'degidnye oligomery, modifitsirovannyye soleyami polifunktsional'nykh kislot* [Amino-formaldehyde oligomers modified with salts of polyfunctional acids]. *Klei. Germetiki. Tekhnologii* [Adhesives. Sealants. Technologies], 2020, no. 6, pp. 37–40.
- [23] Tsvetkov V.E., Zueva M.Yu., Machneva O.P., Razuvaeva M.V., Ekimova I.A., Ekimov N.Yu., Balyukov V.V., Fakhretidinov Kh.A., Karpova T.N. *Sposob izgotovleniya karbamidoformal'degidnogo oligomera* [Method for producing urea-formaldehyde oligomer]. Pat. RU 2534550 C1, 11/27/2014. Application No. 2013119174/05 dated 04/25/2013.
- [24] Tsvetkov V.E., Zueva M.Yu., Machneva O.P., Razuvaeva M.V., Ekimova I.A., Ekimov N.Yu., Balyukov V.V., Fakhretidinov Kh.A. *Sposob izgotovleniya propitochnykh oligomerov* [Method for producing impregnating oligomers]. Pat. RU 2535226 C1, 12/10/2014. Application No. 2013119171/05 dated 04/25/2013.
- [25] GOST 10633–78 *Plity drevesnostruzhechnye. Metody ispytaniya* [Particle boards. Test methods. Instead of GOST 10633–73]. Enter. 01/01/80 to 01/01/90. Moscow: Publishing house of standards, 1988, 5 p.
- [26] Ekimova M.Yu. *Aminoformal'degidnye smoly v proizvodstve oblitsovannykh drevesno-struzhechnykh plit* [Amino-formaldehyde resins in the production of veneered particle boards]. Ufa: Aeterna, 2023, 128 p.
- [27] Tsvetkov V.E. *Uchebno-metodicheskoe posobie tekhnologiya i primeneniye polimerov v derevoobrabotke* [Educational and methodological manual technology and application of polymers in woodworking]. Moscow: MGUL, 2015, 36 p.
- [28] GOST R 52078–2003 *Plity drevesnostruzhechnye, oblitsovannyye plenkami na osnove termoreaktivnykh polimerov* [Particle boards lined with films based on thermosetting polymers. Technical conditions]. Moscow: Standards Publishing House, 2003, 18 p.
- [29] GOST 10634–88 *Plity drevesnostruzhechnye. Metody ispytaniya* [Particle boards. Test methods]. Instead of GOST 10634–78. Enter. 01/01/90 to 01/01/95. Moscow: Publishing house of standards, 1989, 5 p.
- [30] GOST 10635–88 *Plity drevesnostruzhechnye. Metody opredeleniya predela prochnosti i modulya uprugosti pri izgibe* [Particle boards. Methods for determining the tensile strength and elastic modulus in bending]. Instead of GOST 10635–78; Enter. 01/01/90 to 01/01/95. Moscow: Publishing house of standards, 1989, 5 p.
- [31] GOST 10636–90 *Plity drevesnostruzhechnye. Metod opredeleniya predela prochnosti pri rastyazhenii perpendikulyarno plasti plity* [Particle boards. Method for determining the tensile strength perpendicular to the plate face]. Instead of GOST 10636–78. Enter. 01/01/91 to 01/01/96. Moscow: Standards Publishing House, 1990, 6 p.
- [32] Satsura V.M., Bazhenov V.A., Karasev E.I., Makharadze N.I. *Nagrevatel'naya plita dlya izgotovleniya drevesnostruzhechnykh plit* [Heating plate for the production of particle boards]. A.S. SU 683909 A1, 09/05/1979. Application No. 2596064 dated March 30, 1978.
- [33] Tsvetkov V.E., Machneva O.P., Ekimova M.Y. Obtaining lined environmentally friendly wood-based panels. *J. of Physics: Conference Series. Cep. Advances in Composites Science and Technologies 2020, ACST 2020*, v. 2021, p. 012073.
- [34] Machneva O.P., Tsvetkov V.E., Ekimova M.Yu. *Mnogoatomnye spirty kak modifikatory karbamidoformal'degidnykh smol* [Polyhydric alcohols as modifiers of urea-formaldehyde resins]. *Klei. Germetiki. Tekhnologii* [Adhesives. Sealants. Technologies], 2018, no. 12, pp. 15–18.
- [35] Kocheva M.N., Tsygarova M.V. *Issledovanie faktorov, vliyayushchikh na kachestvo poverkhnosti drevesnostruzhechnykh plit po defektam v OOO Promyshlennyi kombinat drevesnykh plit* [Study of factors influencing the quality of the surface of particle boards based on defects in LLC Industrial Plant of Wood Boards]. Aktual'nye problemy razvitiya lesnogo kompleksa: mater. Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii. Ministerstvo obrazovaniya i nauki RF, Pravitel'stvo Vologodskoy oblasti, Vologodskiy gosudarstvennyy universitet, Departament lesnogo kompleksa Vologodskoy oblasti [Current problems of the development of the forestry complex: material. International scientific and technical conference. Ministry of Education and Science of the Russian Federation, Government of the Vologda Region, Vologda State University, Department of Forestry of the Vologda Region], 2015, pp. 101–103.
- [36] Tsvetkov V.E., Nikitin A.A., Semochkin Y.A., Tsvetkova N.N., Machneva O.P. Properties of composites based on melamine–formaldehyde binding agents. *Polymer Science, Series D*, 2022, t. 15, no. 1, pp. 49–53.

## Authors' information

**Ekimova Mariya Yur'evna**✉ — Cand. Sci. (Tech.), Senior Researcher at the Research and Testing Center of the 4th State Central Interspecific Landfill of the Ministry of Defense of the Russian Federation, mashula111@yandex.ru

**Tsvetkov Vyacheslav Efimovich** — Dr. Sci. (Tech.), Academician of the Russian Academy of Sciences, Professor of the BMSTU (Mytishchi branch)

Received 17.05.2023.

Approved after review 28.06.2023.

Accepted for publication 22.03.2024.

Вклад авторов: все авторы в равной доле участвовали в написании статьи  
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов  
Authors' Contribution: All authors contributed equally to the writing of the article  
The authors declare that there is no conflict of interest