

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ КЛЕЕВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФАНЕРЫ

А.Н. Чубинский, Д.С. Русаков, Г.С. Варанкина, Л.Н. Русакова

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет, 194021, г. Санкт-Петербург, Институтский пер., д. 5  
a.n.chubinsky@gmail.com

Для склеивания шпона и древесных частиц используют как карбаминоформальдегидные, так и фенолоформальдегидные и совмещенные карбамино- и фенолоформальдегидные клеи горячего отверждения. Когда необходимо получить низкое содержание токсичных веществ, повысить прочность, надежность склеивания, тепло- и морозостойкость, водо- и атмосферостойкость древесных материалов, карбамино- и фенолоформальдегидные смолы модифицируют. В исследовании применяли карбаминоформальдегидную смолу марки КФ-МТ-15, в которую вводили различные модификаторы: лигносульфонаты технические с размерами частиц 0,01...0,2 мм, шунгиты с размерами частиц 0,2...0,8 мм, черные сланцы с размерами частиц 0,005...0,2 мм, алюмосиликаты с размерами частиц 0,2...0,8 мм. Сравнительный анализ выявил, что ни один из исследуемых модификаторов не ухудшает физико-химические свойства карбаминоформальдегидных смол и повышает эксплуатационные свойства клеевых соединений. Для обоснования режимов склеивания и увеличения прочности готовой продукции проведены многофакторные эксперименты по склеиванию фанеры. Склеивание проводили в условиях действующего фанерного производства в соответствии с принятым на предприятии технологическим регламентом. Склеенную фанеру испытывали на прочность при скалывании по клеевому слою. Для обоснования снижения содержания свободного формальдегида в готовой продукции проведен многофакторный эксперимент по склеиванию фанеры. Фанеру испытывали на содержание свободного формальдегида в готовой продукции. Введение в клеящие составы на основе карбаминоформальдегидных смол продуктов сульфитно-целлюлозного производства позволяет улучшить технологические свойства клеев, а именно ускорить процесс отверждения клея и увеличить прочность клеевого соединения в готовой продукции. Ускорение процесса отверждения модифицированной лигносульфонатами карбаминоформальдегидной смолы происходит за счет «кислой природы» лигносульфонатов ( $\text{pH} < 4$ ), что способствует взаимодействию лигносульфонатов с формальдегидом на стадии кислой конденсации в процессе варки карбаминоформальдегидной смолы. Технические лигносульфонаты благодаря своим клеящим свойствам и поверхностной активностью обладают способностью к повышению прочности клеевого соединения в готовой продукции за счет химического взаимодействия лигносульфонатов с формальдегидом вследствие сетчатой структуры и образования новых углерод–углеродных связей. Введение в карбаминоформальдегидные смолы предлагаемых модификаторов повышает прочность фанеры, при этом снижается содержание свободного формальдегида в готовой продукции.

**Ключевые слова:** склеивание шпона, модификация, карбаминоформальдегидная смола, лигносульфонаты, шунгиты, черные сланцы, алюмосиликаты

**Ссылка для цитирования:** Чубинский А.Н., Русаков Д.С., Варанкина Г.С., Русакова Л.Н. Исследование свойств модифицированных карбаминоформальдегидных клеев для изготовления фанеры // Лесной вестник / Forestry Bulletin, 2018. Т. 22. № 5. С. 103–112. DOI: 10.18698/2542-1468-2018-5-103-112

В деревоперерабатывающей отрасли широко применяют различные клеевые материалы, которые изготавливают на основе синтетических клеящих веществ. Для склеивания шпона и древесных частиц используют как карбаминоформальдегидные, так и фенолоформальдегидные и совмещенные карбамино- и фенолоформальдегидные клеи горячего отверждения, совершенствованию которых посвящено большое число работ [1–17].

Когда необходимо получить низкое содержание токсичных веществ, повысить прочность, надежность склеивания, тепло- и морозостойкость, водо- и атмосферостойкость древесных материалов, карбамино- и фенолоформальдегидные смолы модифицируют. Под модифицированием понимают целенаправленное изменение структуры

и состава полимера, в том числе путем введения в его состав химических добавок с целью улучшения технологических или эксплуатационных свойств.

### Цель работы

Цель работы — повышение прочности фанеры при одновременном снижении содержания свободного формальдегида в готовой продукции за счет введения в карбаминоформальдегидные смолы модификаторов.

### Материалы и методы исследования

В исследовании применяли карбаминоформальдегидную смолу марки КФ-МТ-15, в которую вводили различные модификаторы: лигносульфонаты технические с размерами частиц

Т а б л и ц а 1

**Модификаторы и их химический состав  
(элементы и химические соединения, %)  
Chemical composition of modifiers**

Технические лигносульфонаты										
C	O	S	Na	Ca	K	Mg	Прочие			
33,9	46,8	9,5	5,7	–	0,18	0,80	3,12			
Шунгиты										
SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	C	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
54,5–64,81	0,02–0,22	0,79–2,04	4,62–5,00	0,28–1,50	0,64–0,66	4,28–4,80	1,15–1,84	21,8–31,0	0,02–0,03	
Черные сланцы										
SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	FeO	SO <sub>3</sub>	C <sub>орг</sub>
36,32	0,39	4,93	3,25	29,51	3,60	4,44	0,81	0,25	0,03	0,97
Алюмосиликаты										
SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	FeO		
47,5–51,5	9,3–12,9	9,3–12,9	13,4–31,8	9,9–13,5	9,9–13,5	2,1–3,2	2,1–3,2	9,3–12,9		

0,01...0,2 мм, шунгиты с размерами частиц 0,2...0,8 мм, черные сланцы с размерами частиц 0,005...0,2 мм, алюмосиликаты с размерами частиц 0,2...0,8 мм. Химический состав этих продуктов представлен в табл. 1.

Рассмотрим данные модификаторы по порядку.

Широкое применение в промышленности водорастворимых производных лигнина — *лигносульфонатов* (ЛСТ) — связано с ценными коллоидно-химическими свойствами этих полиэлектролитов, в частности с их поверхностной активностью. Макромолекула ЛСТ образует нелинейную структуру, приближающуюся к глобулярным полимерам.

Особенностью подобных структур является их компактность и гибкость даже при большой молекулярной массе и относительно низкое содержание связанной воды. В этой макромолекуле частицы лигносульфонатов разной степени дисперсности связаны друг с другом поперечными связями, главной из которых является C<sub>β</sub>-O-C<sub>α</sub> связь; кроме того, возможно наличие водородных связей. Чем выше молекулярная масса этих частиц, тем в большей мере возникает потенциальная возможность образования после соответствующей модификации трехмерной структуры [4]. Вязкость растворов таких полимеров при высокой степени концентрирования остается значительно меньше вязкости растворов природных линейных полимеров, например целлюлозы. Внутри макромолекулы находятся ионизированные сульфогруппы, придающие ей отрицательный заряд, уравновешенный при pH = 7 окружающим облаком положительно заряженных катионов.

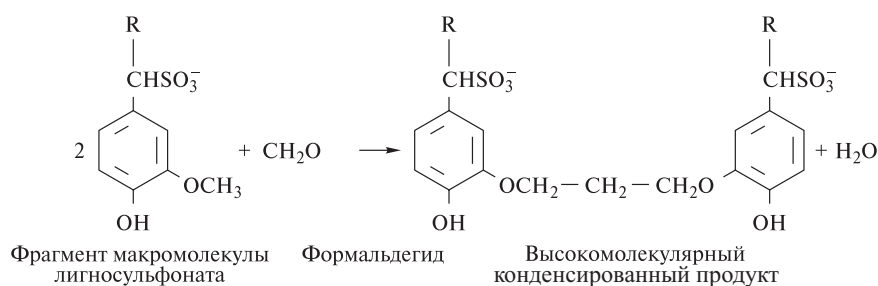
В ходе сульфитных варочных процессов происходит разрыв лабильных α-эфирных связей и замещение бензилспиртовых гидроксильных

групп на сильнополярные сульфоновокислотные группы. Одновременно появляются новые углерод–углеродные связи. По химической природе промышленные лигносульфонаты — анионные водорастворимые полимеры с широким диапазоном значений молекулярной массы (2000–100 000) [4, 11].

Действие лигносульфонатов сульфитного щелока и сульфитно-дрожжевой бражки вызвано взаимодействием лигносульфонатов в процессе концентрирования при температуре свыше 100 °С с присутствующими в сульфитно-дрожжевой бражке аминокислотами и олигомерами белковой природы. Образующиеся продукты конденсации остаются растворимыми и обладают повышенной поверхностной активностью. Известно о наличии поверхностно-активных свойств у лигносульфонатов, однако исследования коллоидно-химических свойств этих веществ практически отсутствуют.

У коллоидных поверхностно-активных веществ растворение происходит иначе, чем у всех прочих веществ: после достижения предела растворимости они не выделяются в виде осадка или жидкости, а образуют в растворителе конгломераты, называемые мицеллами. Мицеллы, как и всякая частица, характеризуются несколькими параметрами: размером, формой, концентрацией раствора, при которой они образуются (критическая концентрация мицеллообразования — ККМ), а также термодинамическими функциями, которые рассчитывают исходя из значений ККМ. Естественно, что поверхностная активность вещества зависит от его строения и физико-химических свойств.

Лигносульфонаты натрия (ЛСТNa) представляют собой анионоактивный полимер, содержащий метоксильные, фенольные, гидроксильные,



**Рис. 1.** Реакция формальдегида со структурной единицей лигносульфоната  
**Fig. 1.** Reaction of formaldehyde with the structural unit of lignosulfonate

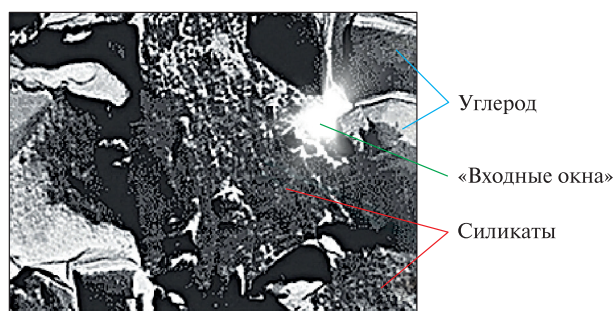
карбонильные, карбоксильные группы и сульфогруппы в натриевой форме. При этом лигносульфонат натрия является высокомолекулярным веществом с характерными кислотными свойствами. При повышении концентрации ЛСТNa до значения свыше 15 г/л наблюдается установление постоянных значений рН.

Поверхностное натяжение водных растворов ЛСТNa снижается по мере увеличения концентрации реагента в растворе. Значительное влияние на поверхностное натяжение и ККМ водных растворов ЛСТNa оказывает присутствие NaOH в растворе. Уже при концентрации NaOH = 0,1 г/л в водном растворе лигносульфонатов натрия происходит резкое снижение поверхностного натяжения.

Нейтрализация функциональных групп кислотного типа лигносульфонатов с помощью NaOH происходит за счет ионного обмена, в частности, на катионы Na<sup>+</sup> не только в макромолекулах сульфированного лигнина, но и между моно- и полисахаридами, а также между другими органическими соединениями, входящими в состав лигносульфонатов [4]. Реакция формальдегида со структурной единицей лигносульфоната представлена на рис. 1.

*Шунгит* — углеродистое вещество темно-серого цвета, обладающее значительной пористостью (рис. 2). Вследствие уникальности структуры и состава, эта порода обладает сорбционными, каталитическими, бактерицидными свойствами, биологической активностью, способностью поглощать и нейтрализовать электромагнитное излучение высоких частот.

Шунгиты различаются по основе (алюмосиликатные, кремнистые, карбонатные) и по количеству шунгитового углерода. Кристаллы тонкомолотого шунгита обладают выраженными биполярными свойствами: они имеют высокий уровень адгезии и смешиваются практически со всеми веществами. Это объясняется наноструктурой и составом образующих данное вещество элементов — углерод равномерно распределен в



**Рис. 2.** Структура шунгитовой породы (увеличено в 500 000 раз) [8]

**Fig. 2.** The structure of the shungite rock (an increase of 500 000 times) [8]

каркасе из мелкодисперсных кристаллов кварца размером 1...10 мкм [8]. Высокая степень обогащения шунгитов углекислотой обеспечивает кислую среду (как правило, рН < 6,5) [2].

Шунгиты обладают избирательными сорбционными свойствами [1, 2]. Избирательность их действия обусловлена тем, что через «входные окна» во внутренние полости таких сорбентов могут свободно проходить только молекулы углеводородов. Этот ситовый эффект объясняется тем, что критические диаметры у молекул углеводородов различных классов разные. Шунгиты являются молекулярными ситами и могут использоваться для разделения веществ на молекулярном уровне. Чтобы проникнуть в адсорбционную полость, критический диаметр молекул адсорбируемого вещества должен быть меньше или равен размеру «входных окон» шунгита. Шунгиты имеют достаточно широкие «входные окна» и адсорбируют большинство компонентов сложных смесей, в том числе все типы углеводородов. Смешение шунгитовых сорбентов со смолой приводит к снижению поверхностной пористости шунгита.

*Черные сланцы* являются эффективным реакционно-способным модификатором, обладающим способностью ускорять процесс отверждения феноло- и карбаминоформальдегидных клеев [3, 4].

Т а б л и ц а 2

**Свойства карбамидоформальдегидного клея на основе смолы КФ-МТ-15**  
**Properties of carbamide-formaldehyde glue based on KF-MT-15 resin**

Модификатор	Массовое содержание модификатора, %	Массовая доля сухого остатка, %	Условная вязкость клея через 1 час после изготовления, с	Продолжительность желатинизации при 100 °С, с
Без модификатора (по ГОСТ 14231–88)	0	67,0	60	65
Лигносальфонаты	5,0–15,0	72,0	70–75	42–55
Шунгиты	2,5–15,0	73,8	49–85	38–55
Черные сланцы	5,0–10,0	70,0	65–85	62
Алюмосиликаты	2,5–15,0	71,4	49–101	38–58

*Алюмосиликаты* — природные и синтетические силикаты, содержащие в составе сложных анионов атомы алюминия и кремния. Введение в смолу алюмосиликатов позволяет: улучшить физико-химические, технологические, эксплуатационные свойства клея; сократить расход клея и снизить себестоимость готовой продукции; влиять на вязкость клея; уменьшить глубину проникновения и величину усадки клея; предотвратить просачивание клея на наружные поверхности листов шпона; повысить прочность клеевого соединения [3, 4].

В процессе исследований определению подлежали массовая доля сухого остатка, условная вязкость клея через 1 ч после введения модификатора, продолжительность желатинизации при 100 °С и эмиссия формальдегида.

Для исследования химического состава и процесса отверждения модифицированного карбамидоформальдегидного клея использовали спектрофотометр Spесord 30.

Качество фанеры оценивали, определяя содержание свободного формальдегида в готовой продукции перфораторным методом по ГОСТ 27678–2014 «Плиты древесные и фанера. Перфораторный метод определения содержания формальдегида», физико-механические свойства фанеры оценивали по показателю прочности клеевого соединения при скалывании по клеевому слою после вымачивания образцов в воде 24 ч, испытания проводили в соответствии с ГОСТ 9624–2009 «Древесина слоистая клеевая. Метод определения предела прочности при скалывании».

## Результаты и обсуждение

Результаты экспериментальных исследований показывают, что все используемые модификаторы позволяют снизить продолжительность желатинизации клея (табл. 2).

Сравнительный анализ выявил также, что ни один из исследуемых модификаторов не ухудшает физико-химических свойств карбамидоформаль-

дегидных смол и при этом повышает эксплуатационные свойства клеевых соединений.

Для обоснования режимов склеивания и увеличения прочности готовой продукции проведены многофакторные эксперименты по склеиванию фанеры. Склеивание проводили в условиях фанерного производства ООО «Леспром СПб» в соответствии с принятым на предприятии технологическим регламентом. Склеенную фанеру испытывали на прочность при скалывании по клеевому слою.

В результате математико-статистической обработки экспериментальных данных получены зависимости, показывающие, что с увеличением содержания предлагаемых модификаторов в клею растет и прочность фанеры (рис. 3).

Для обоснования снижения содержания свободного формальдегида в готовой продукции проведен многофакторный эксперимент по склеиванию фанеры. Фанеру испытывали на содержание свободного формальдегида в готовой продукции.

Зависимость содержания свободного формальдегида в фанере от количества модификаторов в клеевой композиции представлена на рис. 4. Как видно из рисунка, с увеличением содержания модификаторов в клею содержание свободного формальдегида в готовой продукции снижается.

Для оценки характера действия лигносульфонатов была снята спектрограмма инфракрасного спектра (ИК-спектра) поглощения клея на основе карбамидоформальдегидной смолы. Исследовался клей, содержащий 10 мас. ч. лигносульфонатов и 90 мас. ч. смолы.

Анализ полученных спектрограмм (рис. 5) показал наличие изменений в структуре клеевой композиции в результате введения модификатора. Эти изменения проявились в областях спектра 2360...2790, 2840...2970 и 3640...3710 см<sup>-1</sup>.

Фрагмент I: пики в области спектра 2360...2790 см<sup>-1</sup> характерны для С=О-карбонильных групп; С=О-групп ароматических кислот; СООН- и СН<sub>3</sub>-групп.

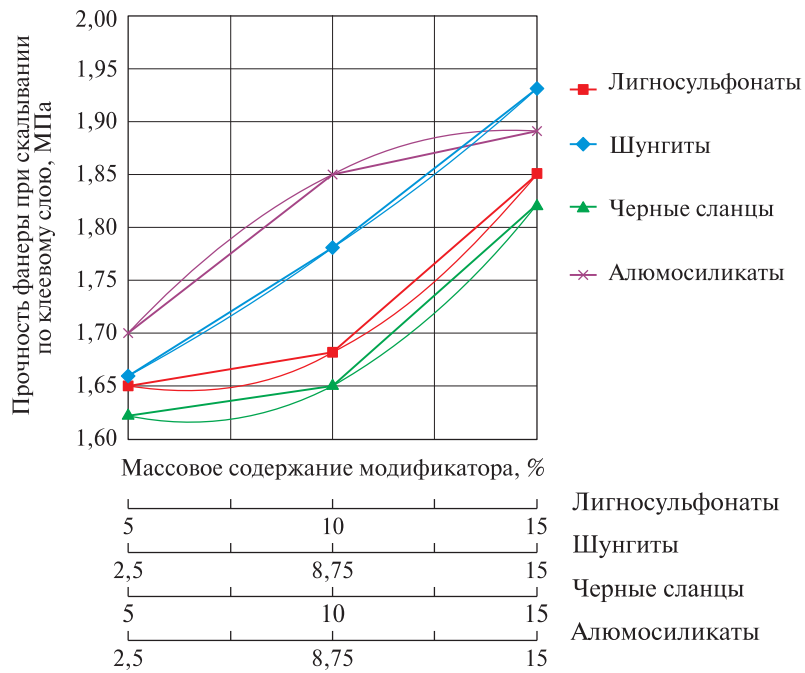


Рис. 3. Зависимость прочности фанеры при скалывании по клеевому слою от массового содержания модификатора

Fig. 3. Dependence of the strength of plywood during shearing along the adhesive layer from the mass content of the modifier

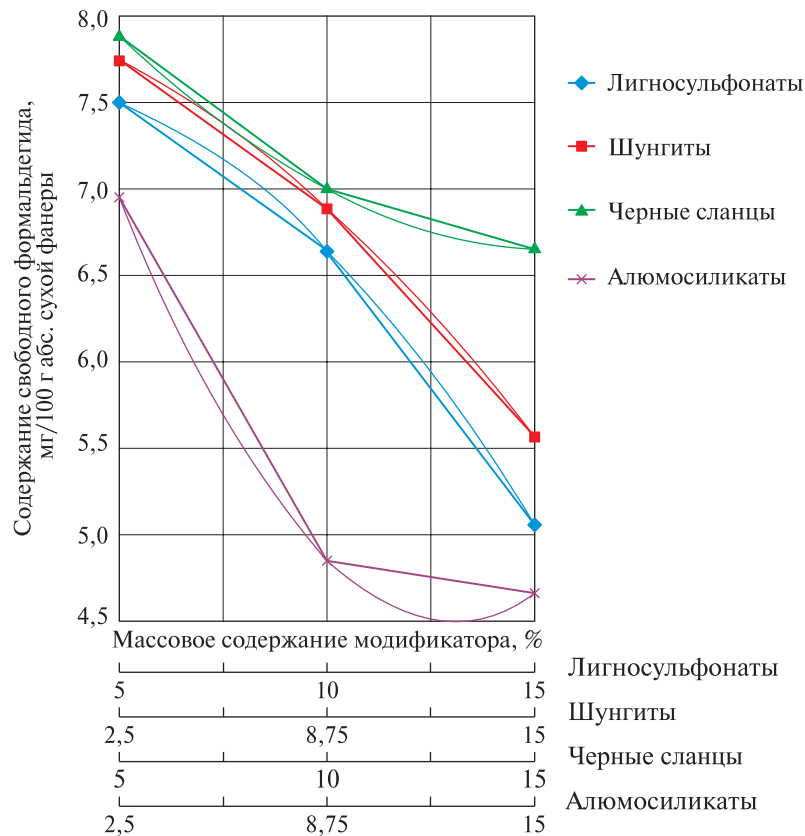
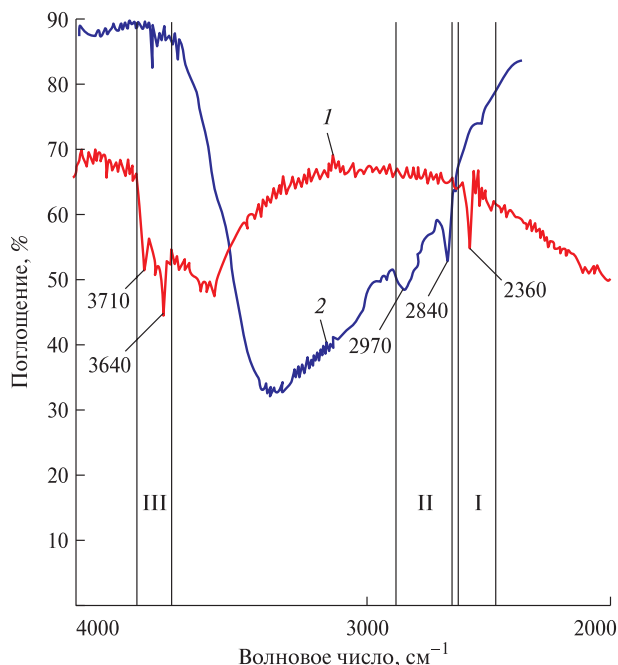


Рис. 4. Зависимость содержания свободного формальдегида от массового содержания модификатора

Fig. 4. Dependence of free formaldehyde content on the mass content of the modifier

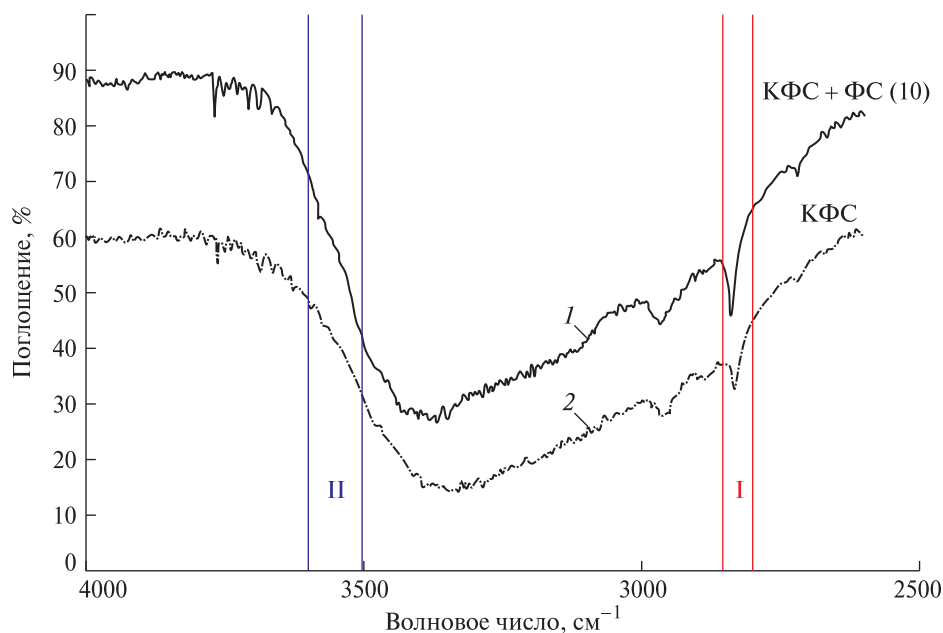


**Рис. 5.** ИК-спектры клея на основе карбамидоформальдегидной смолы: 1 — с 10 мас. ч. лигносульфонатов; 2 — без лигносульфонатов  
**Fig. 5.** IR spectra of glue based on urea-formaldehyde resin: 1 — with 10 parts by weight lignosulfonates; 2 — without lignosulfonates

Таблица 3

**Экономический эффект от внедрения модифицированного карбамидоформальдегидного клея**  
**The economic effect of the introduction of modified urea-formaldehyde glue**

Показатель		Значение показателя
Годовой объем производства фанеры, м³		200 000
Цена за тонну, руб.	Смола КФ-МТ-15 (концентрация 67%)	42 640
	Лигносульфонаты	3000
	Шунгиты	6000
	Черные сланцы	4600
	Алюмосиликаты	2000
Экономия от сокращения цикла пресования и снижения расхода связующего на 1 м³ фанеры, руб.	Лигносульфонаты	154
	Шунгиты	133
	Черные сланцы	143
	Алюмосиликаты	80
Прирост прибыли, млн руб.	Лигносульфонаты	30,8
	Шунгиты	26,6
	Черные сланцы	28,6
	Алюмосиликаты	16,0



**Рис. 6.** ИК-спектры клея на основе карбамидоформальдегидной смолы (КФС): 1 — с 10 мас. ч. алюмосиликатов (АС); 2 — без алюмосиликатов  
**Fig. 6.** IR spectra of glue based on urea-formaldehyde resin (KFS): 1 — with 10 parts by weight aluminosilicates; 2 — without aluminosilicates

Фрагмент II: в области спектра 2840...2970  $\text{см}^{-1}$  происходит уменьшение интенсивности полосы и изменение ее контура — полоса увеличивается, это характерно для валентных колебаний ОН-групп.

Фрагмент III: в области спектра 3640...3710  $\text{см}^{-1}$  происходит смещение максимума в область более высоких частот. Такое изменение в спектрах возникает в результате упрочнения связи между молекулами связующего (считается, что смещение максимума до 15  $\text{см}^{-1}$  соответствует увеличению энергии связи молекул связующего на  $1,86 \cdot 10^3$  Дж/моль).

Спектральный анализ (см. рис. 5) показывает что в результате введения предлагаемых модификаторов ускоряется перераспределение валентных колебаний ОН-связей с разрывом межмолекулярных и увеличением внутримолекулярных связей, которым отвечает новый максимум в этой области спектра. Данные спектрального анализа подтверждают, что лигносульфонат является реакционноспособным веществом и может связывать свободный формальдегид.

Для оценки характера действия алюмосиликатов была снята спектрограмма ИК-спектра поглощения клея на основе карбамидоформальдегидной смолы. Исследовался клей, содержащий 10 мас. ч. алюмосиликатов и 90 мас. ч. смолы.

Анализ полученных спектрограмм (рис. 6) показал наличие изменений в структуре клея за счет введения алюмосиликатов. Эти изменения проявились в области спектра 2870...2970 и 3500...3550  $\text{см}^{-1}$ . ИК-спектры характеризуются следующими полосами поглощения:

Фрагмент I: изменение числа и положения полос в области 2870...2970  $\text{см}^{-1}$ , характерного для различных значений замещенного бензола, можно объяснить повышением степени отверждения связующего, в результате чего происходит изменение числа заместителей в кольце. Подтверждением этого служит ослабление полосы 2875  $\text{см}^{-1}$ , характерного для замещенного бензольного кольца, и появление двух полос в области 2870...2900  $\text{см}^{-1}$ .

Фрагмент II: в области спектра 3500...3550  $\text{см}^{-1}$  происходит смещение максимума в область более высоких частот в результате упрочнения связи между молекулами связующего, так как смещение максимума до 15  $\text{см}^{-1}$  соответствует увеличению энергии связи молекул связующего на  $1,86 \cdot 10^3$  Дж/моль.

На основании выявленных изменений в связующих (см. рис. 6), можно предположить, что в случае введения в смолу марки КФ-МТ-15 алюмосиликатов достигается ускорение процесса отверждения клея, а значит, и степени его отверждения. Подтверждением этого служат ИК-спектры поглощения, показавшие наличие изменений в структуре, соответствующих минимальному времени желатинизации.

На заключительном этапе исследований обоснована экономическая целесообразность внедрения предлагаемых модификаторов в производство фанеры. Расчетный экономический эффект от внедрения модифицированного карбамидоформальдегидного клея в условиях ООО «Илим Тимбер Индастри» (филиал в г. Братске) представлен в табл. 3.

## Выводы

Введение в клеящие составы на основе карбамидоформальдегидных смол продуктов сульфитно-целлюлозного производства позволяет улучшить технологические свойства клеев, а именно ускорить процесс отверждения клея и увеличить прочность клеевого соединения в готовой продукции.

Ускорение процесса отверждения модифицированной лигносульфонатами карбамидоформальдегидной смолы происходит за счет «кислой природы» лигносульфонатов ( $\text{pH} < 4$ ), что способствует взаимодействию лигносульфонатов с формальдегидом на стадии кислой конденсации в процессе варки карбамидоформальдегидной смолы.

Технические лигносульфонаты благодаря своим клеящим свойствам и поверхностной активности обладают способностью к повышению прочности клеевого соединения в готовой продукции за счет химического взаимодействия лигносульфонатов с формальдегидом вследствие сетчатой структуры и путем образования новых углерод-углеродных связей.

Введение в карбамидоформальдегидные смолы предлагаемых модификаторов повышает прочность фанеры, при этом снижается содержание свободного формальдегида в готовой продукции.

## Список литературы

- [1] Чубинский А.Н., Варанкина Г.С., Русаков Д.С., Федяев А.А. Технология склеивания фанеры. СПб.: СПбГЛТУ, 2016. 56 с.
- [2] Варанкина Г.С., Чубинский А.Н. Формирование низкотоксичных клееных древесных материалов. СПб.: Химиздат, 2014. 148 с.
- [3] Варанкина Г.С. Анализ эффективности снижения токсичности и сокращения продолжительности склеивания древесных материалов различными модификаторами // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии, 2015. Вып. 210. С. 138–148.
- [4] Варанкина Г.С., Русаков Д.С., Иванова А.В., Иванов А.М. Снижение токсичности древесных клееных материалов на основе модифицированных лигносульфонатами карбамидоформальдегидных смол // Системы. Методы. Технологии, 2016. № 3 (31). С. 154–160.
- [5] Варанкина Г.С., Брутян К.Г., Чубинский А.Н. Модифицированные карбамидоформальдегидные и фенолоформальдегидные клеи для древесностружечных плит и фанеры // Клеи. Герметики. Технологии, 2017. № 6. С. 14–19.

- [6] Иванов А.М., Русаков Д.С., Варанкина Г.С., Чубинский А.Н. Модификация алюмосиликатами феноло-формальдегидных смол для склеивания фанеры // Клеи. Герметики, Технологии, 2017. № 3. С. 13–17.
- [7] Кондратьев В.П., Чубов А.Б., Соколова Е.Г. Новые виды эффективных клеев для производства водостойкой экологически чистой фанеры // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии, 2010. Вып. 191. С. 169–179.
- [8] Мосин О.В., Игнатов И. Минерал шунгит. Структура и свойства // Наноиндустрия, 2013. № 3 (41). С. 32–38.
- [9] Плотников Н.П., Симикова А.А., Плотникова Г.П. Исследование структуры модифицированных карбамидоформальдегидных смол методом ЯМР-спектроскопии // Вестник Красноярского государственного аграрного университета, 2010. № 7. С. 171.
- [10] Плотникова Г.П., Симонян С.Х. Разработка состава клеевой композиции для соединения массивной древесины в условиях Сибири // Системы. Методы. Технологии, 2017. № 4 (36). С. 169–175.
- [11] Rusakov D.S., Varankina G.S., Chubinsky A.N. Modification of Phenol- and Carbamide-Formaldehyde Resins by Cellulose By-products // Polymer Science. Series D, 2018, v. 11, no. 1, pp. 33–38.
- [12] Соколова Е.Г. Совершенствование эксплуатационных свойств и технологии фанеры повышенной водостойкости, изготовленной с применением меламинакарбамидоформальдегидных смол // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии, 2017. Вып. 221. С. 282–293.
- [13] Соколова Е.Г. Обоснование режимов склеивания шпона при производстве фанеры, изготовленной с применением меламинакарбамидоформальдегидных смол // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии, 2018. Вып. 222. С. 175–187.
- [14] Угрюмов С.А. Модификация карбамидоформальдегидной смолы олеиновой кислотой для производства плитных материалов конструкционного назначения на основе костры льна // Клеи. Герметики. Технологии, 2017. № 9. С. 35–38.
- [15] Угрюмов С.А. Способы модификации фенолоформальдегидных смол, применяемых в производстве клееных древесных материалов. Обзор // Клеи. Герметики. Технологии, 2017. № 5. С. 14–19.
- [16] Чубинский А.Н., Казакевич Т.Н. Склеивание хвойной фанеры при пониженных температурах // Деревообрабатывающая промышленность, 1992. № 4. С. 4, 5.
- [17] Чубинский А.Н., Брутян К.Г. Формирование древесностружечных плит пониженной токсичности // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии, 2009. № 186. С. 156–163.

## Сведения об авторах

**Чубинский Анатолий Николаевич** — д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой технологии материалов, конструкций и сооружений из древесины Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета, a.n.chubinsky@gmail.com

**Русakov Дмитрий Сергеевич** — канд. техн. наук, доцент кафедры технологии материалов, конструкций и сооружений из древесины Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета, dima-ru25@mail.ru

**Варанкина Галина Степановна** — д-р техн. наук, профессор кафедры технологии материалов, конструкций и сооружений из древесины Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета, varagalina@yandex.ru

**Русакowa Людмила Никифоровна** — преподаватель Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета, ludarusakova@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.05.2018.

Принята к публикации 17.09.2018.



## PROPERTIES STUDY OF MODIFIED UREA-FORMALDEHYDE GLUES FOR PLYWOOD PRODUCTION

A.N. Chubinskiy, D.S. Rusakov, G.S. Varankina, L.N. Rusakova

St. Petersburg State Forestry University, 5, Institutskiy per., Saint Petersburg, 194021, Russia

a.n.chubinsky@gmail.com

For veneer and wood particles gluing, both urea-formaldehyde and phenol-formaldehyde and combined urea and phenol-formaldehyde hot-curing glues are used. When it is necessary to obtain a low content of toxic substances, increase the strength, adhesion reliability, heat and frost resistance, water and weather resistance of wood materials, urea-and phenol-formaldehyde resins are modified. The study used urea-formaldehyde resin KF-MT-15, which was introduced with various modifiers: technical lignosulfonates with particle sizes of 0.01...0,2 mm, schungites with particle sizes of 0,2...0,8 mm, black shales with particle sizes 0.005...0,2 mm, aluminosilicates with particle sizes of 0,2...0,8 mm. Comparative analysis revealed that none of the modifiers under investigation do not worsen the physicochemical properties of urea-formaldehyde resins, increasing the operational properties of glue compounds. To substantiate the gluing regimes and increase the strength of finished products multifactor experiments on gluing of plywood were carried out. Gluing was carried out in the conditions of plywood production in accordance with the technological regulations adopted at the enterprise. The glued plywood was tested for strength in shearing along the adhesive layer. To substantiate the decrease in the content of free formaldehyde in the finished product a multifactorial experiment on gluing plywood was carried out. The plywood was tested for the content of free formaldehyde in the finished product. Introduction to adhesive formulations based on urea-formaldehyde resins products of sulfite-cellulose production allows to improve the technological properties of adhesives, namely to accelerate the curing process of the glue and to increase the strength of the adhesive compound in the finished product. The acceleration of the curing of modified urea-formaldehyde resin by lignosulfonates is due to the «acidic nature» of lignosulfonates ( $\text{pH} < 4$ ), which facilitates the interaction of lignosulfonates with formaldehyde during the acid condensation stage during the process of the urea-formaldehyde resin cooking. Technical lignosulfonates due to their adhesive and surface active properties have the ability to increase the strength of the adhesive compound of finished products, due to the chemical interaction of lignosulfonates with formaldehyde, due to the network structure and the formation of new carbon-carbon bonds. The introduction of the proposed modifiers into urea-formaldehyde resins increases the strength of the plywood while reducing the free formaldehyde content of the finished product.

**Keywords:** veneer gluing, modification, urea-formaldehyde resin, lignosulfonates, schungites, black slates, aluminosilicates

**Suggested citation:** Chubinskiy A.N., Rusakov D.S., Varankina G.S., Rusakova L.N. *Issledovanie svoystv modifitsirovannykh karbamidoformal'degidnykh kleev dlya izgotovleniya fanery* [Properties study of modified urea-formaldehyde glues for plywood production]. *Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin*, 2018, vol. 22, no. 5, pp. 103–112. DOI: 10.18698/2542-1468-2018-5-103-112

### References

- [1] Chubinskiy A.N., Varankina G.S., Rusakov D.S., Fedyaev A.A. *Tekhnologiya skleivaniya fanery* [Technology of gluing of plywood]. Saint. Petersburg: SPbGLTU, 2016, 56 p.
- [2] Varankina G.S., Chubinskiy A.N. *Formirovanie nizkotoksichnykh kleennykh drevesnykh materialov* [Formation of low-toxic glued wood materials]. Saint. Petersburg: Khimizdat, 2014, 148 p.
- [3] Varankina G.S. *Analiz effektivnosti snizheniya toksichnosti i sokrashcheniya prodolzhitel'nosti skleivaniya drevesnykh materialov razlichnymi modifikatorami* [Analysis of the effectiveness of reducing toxicity and reducing the duration of gluing wood materials with various modifiers]. *Izvestiya Sankt-Peterburgskoy lesotekhnicheskoy akademii* [News of the Saint Petersburg State Forest Technical Academy], 2015, iss. 210, pp. 138–148.
- [4] Varankina G.S., Rusakov D.S., Ivanova A.V., Ivanov A.M. *Snizhenie toksichnosti drevesnykh kleennykh materialov na osnove modifitsirovannykh lignosul'fonatami karbamidoformal'degidnykh smol* [Reduction of the toxicity of wood glued materials on the basis of urea-formaldehyde resins modified with lignosulfonates]. *Sistemy. Metody. Tekhnologii* [Sistemy. Methods. Technology], 2016, no. 3 (31), pp. 154–160.
- [5] Varankina G.S., Brutyan K.G., Chubinskiy A.N. *Modifitsirovannyye karbamidoformal'degidnye i fenoloformal'degidnye klei dlya drevesnostruzhechnykh plit i fanery* [Modified carbamide-formaldehyde and phenol-formaldehyde adhesives for chip-board and plywood]. *Klei. Germetiki. Tekhnologii* [Glues. Sealants. Technology], 2017, no. 6, pp. 14–19.
- [6] Ivanov A.M., Rusakov D.S., Varankina G.S., Chubinskiy A.N. *Modifikatsiya alyumosilikatami fenolo-formal'degidnykh smol dlya skleivaniya fanery* [Modification of phenolic-formaldehyde resins by aluminosilicates for gluing of plywood]. *Klei. Germetiki. Tekhnologii* [Glues. Sealants. Technology], 2017, no. 3, pp. 13–17.
- [7] Kondrat'ev V.P., Chubov A.B., Sokolova E.G. *Novyye vidy effektivnykh kleev dlya proizvodstva vodostoykoy ekologicheskoy chistoy fanery* [New types of effective adhesives for the production of water-resistant environmentally friendly plywood]. *Izvestiya Sankt-Peterburgskoy lesotekhnicheskoy akademii* [News of the Saint Petersburg State Forest Technical Academy], 2010, iss. 191, pp. 169–179.
- [8] Mosin O.V., Ignatov I. *Mineral shungit. Struktura i svoystva* [Mineral schungite. Structure and properties], *Nanoindustriya* [Nanoindustry], 2013, no. 3 (41), pp. 32–38.

- [9] Plotnikov N.P., Simikova A.A., Plotnikova G.P. *Issledovanie struktury modifitsirovannykh karbamidoformal'degidnykh smol metodom YaMR-spektroskopii* [Investigation of the structure of modified carbamide-formaldehyde resins by the method of NMR spectroscopy]. *Vestnik Krasnoyarskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta* [Bulletin of Krasnoyarsk State Agrarian University], 2010, no. 7, p. 171.
- [10] Plotnikova G.P., Simonyan S.Kh. *Razrabotka sostava kleevoy kompozitsii dlya soedineniya massivnoy drevesiny v usloviyakh Sibiri* [Development of the composition of an adhesive composition for joining solid wood in Siberia]. *Sistemy. Metody. Tekhnologii* [Sistemy. Methods. Technology], 2017, no. 4 (36), pp. 169–175.
- [11] Rusakov D.S., Varankina G.S., Chubinsky A.N. Modification of Phenol- and Carbamide-Formaldehyde Resins by Cellulose By-products, *Polymer Science, Ser. D*, 2018, v. 11, no. 1, pp. 33–38.
- [12] Sokolova E.G. *Sovershenstvovanie ekspluatatsionnykh svoystv i tekhnologii fanery povyshennoy vodostoykosti, izgotovlennoy s primeneniem melaminokarbamidoformal'degidnykh smol* [Improvement of operational properties and technology of plywood with increased water resistance, made with the use of melamine-carbamido-formaldehyde resins]. *Izvestiya Sankt-Peterburgskoy lesotekhnicheskoy akademii* [News of the Saint Petersburg State Forest Technical Academy], 2017, iss. 221, pp. 282–293.
- [13] Sokolova E.G. *Obosnovanie rezhimov skleivaniya shpona pri proizvodstve fanery, izgotovlennoy s primeneniem melaminokarbamidoformal'degidnykh smol* [Justification of veneer bonding regimes in the production of plywood made using melamine-carbamido-formaldehyde resins]. *Izvestiya Sankt-Peterburgskoy lesotekhnicheskoy akademii* [News of the Saint Petersburg State Forest Technical Academy], 2018, iss. 222, pp. 175–187.
- [14] Ugryumov S.A. *Modifikatsiya karbamidoformal'degidnoy smoly oleinoy kislotoy dlya proizvodstva plitnykh materialov konstruksionnogo naznacheniya na osnove kostry l'na* [Modification of urea-formaldehyde resin with oleic acid for the production of plate materials for structural purposes based on flax bonfire]. *Klei. Germetiki. Tekhnologii* [Glues. Sealants. Technology], 2017, no. 9, pp. 35–38.
- [15] Ugryumov S.A. *Sposoby modifikatsii fenoloformal'degidnykh smol, primenyaemykh v proizvodstve kleenykh drevesnykh materialov. Obzor* [Methods for the modification of phenol-formaldehyde resins used in the production of glued wood materials. Overview]. *Klei. Germetiki. Tekhnologii* [Glues. Sealants. Technology], 2017, no. 5, pp. 14–19.
- [16] Chubinskiy A.N., Kazakevich T.N. *Skleivanie khvoynoy fanery pri ponizhenykh temperaturakh* [Bonding of coniferous plywood at low temperatures] *Derevoobrabatyvayushchaya promyshlennost'* [Woodworking industry], 1992, no. 4, pp. 4, 5.
- [17] Chubinskiy A.N., Brutyan K.G. *Formirovanie drevesnostruzhechnykh plit ponizhennoy toksichnosti* [Formation of particle boards with reduced toxicity]. *Izvestiya Sankt-Peterburgskoy lesotekhnicheskoy akademii* [News of the Saint Petersburg State Forest Technical Academy], 2009, no. 186, pp. 156–163.

## Authors' information

**Chubinskiy Anatoliy Nikolaevich** — Dr. Sci. (Tech.), Professor, Head of the Department of Technology of Materials and Structures of Wood of St. Petersburg State Forestry University, a.n.chubinsky@gmail.com

**Rusakov Dmitriy Sergeevich** — Cand. Sci. (Tech.), Associated Professor of the Department of Technology of Materials and Structures of Wood of the St. Petersburg State Forestry University, dima-ru25@mail.ru

**Varankina Galina Stepanovna** — Dr. Sci. (Tech.), Professor of the Department of Technology of Materials and Structures of Wood of St. Petersburg State Forestry University, varagalina@yandex.ru

**Rusakova Lyudmila Nikiforovna** — Lector of St. Petersburg State Forestry University, ludarusakova@yandex.ru

Received 14.05.2018.

Accepted for publication 17.09.2018.