

5. Gong X., Meng Y., Lu J., Tao Y., Cheng Y., Wang H. A Review on Lignin-Based Phenolic Resin Adhesive // *Macromol. Chem. Phys.* 2022. 223(4). 2100434. DOI: 10.1002/macp.202100434.

6. Hafiz N.L.M., Tahir P.M.D., Hua L.S., Abidin Z.Z., Sabaruddin F.A., Yunus N.M., Abdullah U.H., Abdul Khalil H.P.S. Curing and thermal properties of copolymerized tannin phenol–formaldehyde resin for bonding wood veneers // *J. Mater. Res. Technol.* 2020. 9(4). P. 6994–7001. DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.05.029.

7. Mantanis G.I., Athanassiadou E.Th., Barbu M.C., Wijnendaele K. Adhesive systems used in the European particleboard, MDF and OSB industries // *Wood Mater. Sci. Eng.* 2017. 13(2). pp. 104–116. DOI: 10.1080/17480272.2017.1396622.

8. Pizzi A., Papadopoulou A.N., Policardi F. Wood Composites and Their Polymer Binders // *Polymers.* 2020. 15(5). 1115. DOI: 10.3390/polym12051115.

9. Zakusilo D.N., Evstigneyev E.I., Ivanov A.Y., Mazur A.S., Bessonova, E.A., Mammeri O.A., Vasilyev A.V. Structure of oxidized hydrolysis lignin // *J. Wood Chem. Technol.* 2023. 43(2). P. 103–115. DOI: 10.1080/02773813.2023.2187064.

УДК 674.8:678.652

Новые виды связующих для производства древесных композиционных материалов

Е.П. Шишаков¹, С.А. Гордейко¹, А.В. Шелоумов², Д.О. Лагунович¹

¹Белорусский государственный технологический университет

²Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова

Разработаны методы получения новых видов композиционных связующих для деревообрабатывающей промышленности. Связующие имеют низкое содержание свободного формальдегида и не содержат фенола. С использованием новых связующих изготовлены опытные образцы фанеры и древесностружечных плит повышенной прочности и водостойкости.

Ключевые слова: карбамид, карбамидоформальдегидный концентрат, диан, фурфуроловый спирт, глиоксаль, таловое масло, древесностружечные плиты, фанера, OSB, прочность.

Древесные плитные материалы (ДПМ): древесностружечные плиты, фанера, плиты древесные с ориентированной стружкой (OSB от англ. *oriented strand board*), находят широкое применение при изготовлении мебели, в строительстве жилья, в автомобилестроении, в вагоностроении и других отраслях. В качестве основного компонента клеёв и связующих при их изготовлении широко используются карбамидоформальдегидные, фенолоформальдегидные или меламиноформальдегидные смолы различных марок. В настоящее время путём длительных исследовательских и производственных работ удалось получить ДПМ с классом эмиссии E1 и E0,5. Содержание основного токсичного элемента – формальдегида, в этих материалах

снижено до 8 и 5 мг/100 г абс. сух. изделия соответственно. Однако уменьшение токсичности привело к значительному снижению механической прочности и водостойкости изделия. При изменении температуры и влажности в процессе эксплуатации они быстро теряют потребительские свойства. В то же время получение водостойких ДПМ, выдерживающих многократное циклическое увлажнение – высыхание является достаточно актуальным для ряда отраслей промышленности. Авторами статьи разработаны новые связующие материалы для получения водостойких ДПМ.

Исходными компонентами для получения смол служили крупнотоннажные продукты: карбамид, карбамидоформальдегидный концентрат, диан (дифенилолпропан), фурфуроловый спирт (ФС), глиоксаль, таловое масло. Карбамид и формальдегид широко используются для синтеза КФС и имеются в любом цехе по синтезу смол на деревообрабатывающем предприятии. ФС – продукт, полученный из фурфурола, сырьём для производства которого могут служить любые растительные материалы, в том числе и отходы деревообработки. ФС широко используется в машиностроении. Таловое масло является крупнотоннажным побочным продуктом производства целлюлозы. Глиоксаль – относительно новый продукт, производство его в настоящее время активно развивается.

В ходе синтеза были получены композиционные смолы различного состава и строения: карбамидоглиоксальные (КГС), карбамидодиановые (КДС), карбамидодианфурановые (КДФС), карбамидофурановые (КФС).

Основные характеристики синтезируемых нами образцов смол приведены в табл. 1. В таблице для сравнения приведены характеристики фенолформальдегидной смолы СФЖ-3011, широко используемой в деревообрабатывающей промышленности.

Таблица 1 – Основные характеристики смол

Показатели	Вид смолы				
	КГС	КДФС	КФС	КДС	СФЖ 3011
Содержание сухих веществ, %	65,5	71,2	68,3	82,0	43...47
Величина рН	7,4	6,8	7,2	9,4	11...12
Содержание свободного фенола, %	–	–	–	–	1,0...2,5
Содержание свободного формальдегида, %	–	0,03	0,05	0,05	0,5...1,0
Плотность, г/см ³	1,20...1,25	1,15...1,20	1,20...1,30	1,25...1,30	1,15...1,20
Условная вязкость по ВЗ 246, с	45...65	30...60	45...75	55...80	60...180

Полученные образцы смол имеют высокое содержание сухих веществ (65...82 %), невысокую вязкость (45...80 с) и низкое содержание токсичных веществ. Свободный фенол в опытных смолах отсутствует, а свободный формальдегид либо отсутствует (смола КГС), либо не превышает 0,03...0,05 %.

С использованием указанных смол была изготовлена трёхслойная фанера из берёзового шпона. Расход смолы составлял 140 г/м², температура плит прессы –145 °С, время прессования – 2,5 мин, время снятия давления – 1 мин. Механические показатели образцов фанеры, полученных с использованием разных видов смол, приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Механические показатели фанеры

Показатели	Вид смолы			
	КГС	КФФС	КФС	КДФС
Предел прочности в сухом состоянии, МПа	3,4	3,0	2,7	2,8
Предел прочности после вымачивания в холодной воде в течение 24 ч, МПа	3,1	3,0	2,4	2,8
Предел прочности после кипячения 1 ч, МПа	0,8	2,1	1,7	2,0

Установлено, что в сухом состоянии высокую прочность фанеры обеспечивают все четыре вида смол (2,7...3,4 МПа). После вымачивания в холодной воде в течение 24 часов у фанеры, изготовленной с использованием смол КФФС и КДФС, прочность не изменилась, у смолы КФС снизилась на 11 % (с 2,7 до 2,4 МПа) и у смолы КГС снизилась на 9 %.

После кипячения в течение 1 ч прочность фанеры изготовленной с использованием смолы КГС снизилась до 0,8 МПа. У фанеры, полученной с использованием смол КФФС, КФС и КДФС прочность несколько снизилась и составила 2,1; 1,7 и 2,0 МПа соответственно, что составляет 70, 63 и 72 % от первоначальной. В аналогичных условиях фанера, изготовленная с использованием промышленных карбамидоформальдегидных смол КФ–МТ и КФ–Ж, полностью расклеилась.

Синтезированные смолы были использованы для получения опытных образцов древесностружечных плит. Расход смолы составлял 12 % от массы абсолютно сухой стружки, температура прессования – 160 °С, толщина плиты – 18 мм, продолжительность прессования – 3 мин. В качестве гидрофобизирующей добавки в стружку вводили таловое масло. Для сравнения в аналогичных условиях были получены плиты с использованием промышленных смол КФ–Ж и СФЖ-3014. Физико-механические показатели образцов древесностружечных плит, полученных с использованием разных видов смол, приведены в табл. 3.

Таблица 3 – Показатели древесностружечных плит

Показатели	Вид смолы				
	КФФС	КФС	КДФС	КФ-Ж	СФЖ-3014
Предел прочности при изгибе, МПа	24,4	24,7	26,4	20,1	24,5
Предел прочности при растяжении перпендикулярно поверхности, МПа	0,44	0,48	0,52	0,38	0,47
Набухание за 24 ч, %	18,7	18,4	17,4	25,7	19,4
Водопоглощение за 24 ч, %	51,7	48,4	42,6	68,4	46,5

Плиты, полученные с использованием КФФС и КДФС, по механическим показателям и водостойкости превосходят плиты, полученные с использованием карбамидоформальдегидных смол, и практически не уступают плитам, полученным с использованием фенолоформальдегидной смолы. Плиты, полученные с использованием КДФС, по ряду показателей превосходят плиты, полученные с использованием смолы СФЖ-3014.

В полученных опытных образцах ДПМ содержание свободного формальдегида составило не более 2...4 мг/100 г изделия. Установлено, что использование новых видов смол, таких как карбамидоглиоксальные, карбамидодиановые,

карбамидодианфурановые, карбамидофурановые, позволило получить фанеру и древесностружечные плиты повышенной водостойкости и низкой токсичности.

УДК 674.07; 630*829

К вопросу о снижении токсичности карбамидоформальдегидных клеёв

А.Д. Синов, Г.С. Варанкина, Д.С. Русаков

*Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет
имени С.М. Кирова*

Для улучшения эксплуатационных свойств клеёной продукции на основе карбамидоформальдегидных смол в их состав вводят различные наполнители и модификаторы. Модификаторы и химически активные добавки позволяют не только уменьшить токсичность плитных древесных материалов, но и ускорить процесс их отверждения. Для снижения содержания токсичных веществ в готовых древесных плитах использовали модификатор для карбамидоформальдегидных смол – шунгитовые пески. Это комплексный сорбент, обладающий одновременно свойствами углеродных и силикатных материалов.

Ключевые слова: карбамидоформальдегидная смола, наполнитель, модификация, клей, токсичность клеёв, древесные плиты.

Одним из направлений улучшения эксплуатационных свойств клеёной продукции на основе карбамидоформальдегидных смол (КФС) является модификация смол [1, 3, 5–7, 9]. Широкое применение карбамидоформальдегидных смол обусловлено рядом преимуществ: высокая скорость отверждения, низкая стоимость клеёв, высокая прочность клеевого слоя, слабый запах и бесцветность клея. Наиболее острой проблемой, ограничивающей область применения клеёных древесных материалов, является их экологическая безопасность, а именно наличие в составе смолы токсичного компонента – формальдегида.

Известно два основных способа снижения выделений формальдегида из клеёной продукции:

- изменение мольного соотношения карбамида и формальдегида и условий синтеза клея, т. е. разработка и использование низкомолярных КФС;
- модификация клеёв добавками, связывающими формальдегид.

В первом случае были разработаны низкомолярные карбамидоформальдегидные смолы, с мольным соотношением карбамида и формальдегида (К : Ф) равным 1 : 0,9 (СКФ-НМ – смола карбамидоформальдегидная низкометанольная; норма по ТУ 2223-001-59498449–2004) в отличие от КФ-МТ-О – ТУ У 24.1-05761614.044–2002 с соотношением карбамида к формальдегиду (К : Ф = 1 : 1,3). Однако использование низкомолярных смол не дает желаемого эффекта по снижению токсичности, вследствие чего приходится прибегать ко второму пути: вводить различного рода модификаторы, которые, как правило, являются химически активными веществами, вступающие в реакцию с формальде-