

3. ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЕРЕВОПЕРЕРАБОТКИ

УДК 665.939.56; 674.815

Д.В. Иванов, С.В. Шевченко, М.А. Екатеринчева

ОТВЕРДИТЕЛЬ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ, СНИЖАЮЩИЙ ТОКСИЧНОСТЬ ДРЕВЕСНЫХ ПЛИТ

Введение. За последние годы в Российской Федерации наблюдается устойчивый рост производства древесных плит. В 2018 г. выпуск древесностружечных плит вместе с древесными плитами с ориентированной стружкой по сравнению с предыдущим годом вырос на 16,5%, а древесноволокнистых плит на 8,6% [Шалашов, 2019]. Ежегодное наращивание мощностей происходит на фоне возрастающей необходимости технологической модернизации производств с целью выпуска химически (экологически) безопасной продукции [Бардонов, 2019]. Применительно к древесным плитам химическая безопасность достигается путём снижения содержания формальдегида в товарных материалах до требований, определяемых классами токсичности E1 и E0,5 (4...8 и не более 4 мг/100 г абс. сух. плиты соответственно).

Одним из перспективных направлений снижения токсичности древесных плит является модифицирование готовой карбаминоформальдегидной смолы (КФС). В наших ранних работах на примере сульфата гуанилмочевины [Иванов и др., 2019] было показано, что некоторые соли амидов, содержащие активные аминогруппы, способны в ходе отверждения смолы взаимодействовать с гидроксиметильными группами карбаминоформальдегидных олигомеров (КФ-олигомеров), встраиваться в структуру отверждающегося связующего и, таким образом, снижать количество источников формальдегида. Помимо этого, соли амидов, являясь продуктами взаимодействия слабых оснований с более сильными кислотами, имеют кислую реакцию и, при введении в смолу, снижают значение pH связующего. Таким образом, они ускоряют процесс желатинизации смолы, действуя как прямые катализаторы отверждения.

Прямые катализаторы отверждения КФС известны; их характерным примером являются щавелевая и фосфорная кислоты, которые, как правило, используются для смол холодного отверждения [Вирпша, Бжезинский, 1973]. Однако существенным ограничением их использования в технологии древесных плит является неспособность обеспечить постепенное снижение значения рН связующего. Так, если задать с помощью прямого катализатора значение рН, при котором начинается активная поликонденсация (3...4,5), жизнеспособность связующего будет значительно ниже требований технологии. При меньшем расходе отвердителя в условиях горячего прессования не будет достигнута достаточная глубина отверждения смолы, что приведёт к заниженным физико-механическим показателям готовых плит. По этой причине прямые катализаторы можно использовать только в сочетании с латентными; в работе [Васильев и др., 2018] показано, как подобное решение позволяет добиться существенного снижения продолжительности желатинизации смолы.

Представляется возможным разработать модификатор, способный обеспечивать снижение токсичности древесных плит, и при этом выступать в качестве латентного катализатора отверждения смолы, способного заменить такие известные отвердители, как хлорид или сульфат аммония. В качестве объекта исследования выбрали продукт взаимодействия лимонной кислоты (ЛК), карбамида и аммиака при разных мольных соотношениях компонентов. Известно [Палецкене и др., 2005], что лимонная кислота взаимодействует с карбамидом с образованием цитрата карбамида, который по аналогии с сульфатом гуанилмочевины может выступать в качестве модификатора КФС. В свою очередь, замещение иона водорода некоторых карбоксильных групп ЛК на ион аммония может придать модификатору свойства латентного катализатора отверждения.

Методика исследования. Синтез отвердителей проводили на холоду в водной среде при концентрации абсолютно сухих веществ 40%. Мольное соотношение лимонная кислота : карбамид : аммиак (ЛК : К : А) варьировали, меняя количество аммиака и карбамида по отношению к кислоте. Модификатор, синтезированный при соотношении 1 : 3 : 0, не содержащий ионов аммония и представляющий собой цитрат карбамида, получил рабочее обозначение ЦКА. Далее, количество аммиака в рецептуре увеличивали с шагом в 0,5 моль. Модификатору, синтезированному при соотношении 1 : 2,5 : 0,5 дали название МО-0,5, при соотношении 1 : 2 : 1 – МО-1,0 и т. д.

Модифицировали КФС одного из отечественных производителей, обладающую следующими физико-химическими показателями:

Внешний вид	Однородная суспензия белого цвета без посторонних включений
Массовая доля абс. сух. остатка, %	67
Массовая доля свободного формальдегида, %	0,13
Условная вязкость при 20±5 °С (по ВЗ-4), с	75
Концентрация водородных ионов, рН	8,0
Время желатинизации при 100 °С	40
Предельная смешиваемость с водой, при которой наблюдается коагуляция, по объёму	1 : 3

Готовили связующее концентрацией абс. сух. смолы 55%. Массовую долю отвердителя варьировали в зависимости от целей эксперимента. При анализе КФС условную вязкость определяли с использованием вискозиметра ВЗ-4 по ГОСТ 8420–74; физико-химические свойства смолы определяли согласно ГОСТ 14231–88.

При анализе эффективности отвердителей находили коэффициент корреляции по уравнению (Пижурин и Пижурин, 2005)¹:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (N_i - \bar{N})(\Delta p H_i - \overline{\Delta p H})}{(n-1)S_N S_{\Delta p H}}. \quad (1)$$

Исследовали глубину отверждения КФС при разных температурах и массовой доле отвердителя. Для этого образцы связующего массой 1 г выдерживали в термостате, нагретом до 100 или 220 °С. При 100 °С моделировали температурные условия внутреннего слоя древесных плит в ходе горячего прессования; при 220 °С – температурные условия наружных слоёв. Выдержку проводили в течение 3 мин, после чего определяли массу отверждённых образцов, а также содержание в них гидроксиметильных групп и свободного формальдегида согласно [Кастерина, Калинина, 1963].

Для проверки отвердителей в условиях образования древесных плит изготавливали однослойные древесностружечные плиты размером 400×400×10 мм, расчётной плотностью 650 кг/м³, при температуре грею-

¹ Пижурин А.А., Пижурин А.А. Основы научных исследований в древообработке: учебник для вузов. М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2005. 305 с.

щих плит пресса 220 °С и массовой доле абс. сух. смолы в композиции 11% от общей массы плиты. Гидрофобную добавку не использовали. Свойства плит определяли согласно ГОСТ 10632–2014. Содержание формальдегида определяли усовершенствованным методом WKI [Васильев, 2016]. Математическую обработку результатов проводили при $P = 0,95$.

Результаты исследования. Исследовали влияние мольного соотношения ЛК : К : А при синтезе отвердителей на продолжительность желатинизации КФС при 100 °С и значение рН связующего. Согласно данным табл. 1, ЦКА, не содержащий ионов аммония, обеспечивает наименьшее значение рН связующего. С увеличением количества аммиака в рецептуре отвердителя кислотность уменьшается, поскольку растёт число карбоксильных групп, где ион водорода замещён на ион аммония.

Таблица 1

Время желатинизации и величина рН карбамидоформальдегидного связующего с разными отвердителями

Time of hardening and pH value urea-formaldehyde glue with different hardeners

Наименование отвердителя	Массовая доля отвердителя, % от массы абс. сух. смолы			
	1		5	
	Время желатинизации	рН	Время желатинизации	рН
ЦКА	72 ± 3	3,9	–	2,8
МО-0,5	71 ± 3	4,7	28 ± 3	3,5
МО-1,0	78 ± 4	5,0	43 ± 4	4,3
МО-1,5	123 ± 4	5,5	51 ± 1	4,9
Сульфат аммония	56 ± 1	7,1	50 ± 1	6,9

* При введении в смолу 5% отвердителя связующее утратило текучесть через несколько минут, и определить время желатинизации не представлялось возможным.

Несколько иначе влияет на показатели связующего сульфат аммония. Он обеспечивает наиболее низкую продолжительность желатинизации смолы при массовой доле 1%, в то время как содержащее его связующее имеет наименьшую кислотность. Увеличение массовой доли сульфата аммония не приводит к значительному снижению времени желатинизации и значения рН связующего, что согласуется с результатами работ [Перминова и др., 2017; Шишаков и др., 2015]. В свою очередь, при увеличении массовой доли

синтезированных отвердителей (ЦКА, МО-0,5...1,5) время желатинизации снижается более чем в 2 раза; так, связующее с 5% отвердителя МО-1,5 отверждается так же быстро, как связующее с 5% сульфата аммония.

Согласно одной из гипотез, объясняющей действие солей аммония как латентных катализаторов отверждения, отвердители реагируют со свободным формальдегидом смолы с образованием гексаметилентетрамина и кислоты [Романов, 2016; Роффаэль, 1991]; Леонович, 2005²; [Эльберт, 1984]. При нагревании реакция проходит быстро, и кислота образуется сразу с большим выходом; при комнатной температуре процесс образования кислоты растянут во времени. На рис 1, б (кривая 1) видно, что при введении сульфата аммония в связующее значение рН сразу опускается до 7,1; в течение последующих 4 ч значение показателя меняется почти линейно и достигает 5,1. Дальнейшее увеличение кислотности замедляется, возможно, из-за разрушения гексаметилентетрамина, нестабильного в кислой среде.

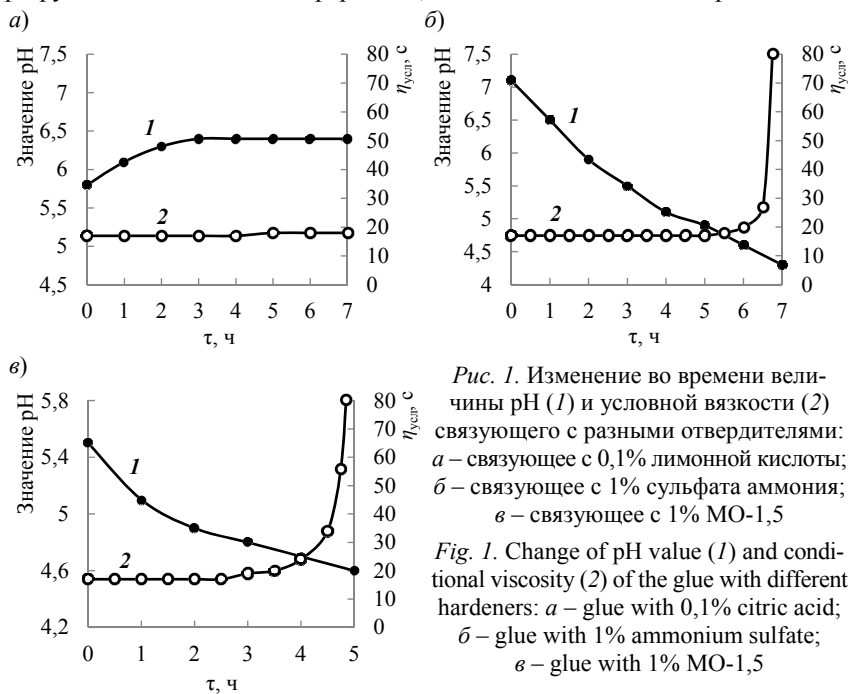


Рис. 1. Изменение во времени величины рН (1) и условной вязкости (2) связующего с разными отвердителями: а – связующее с 0,1% лимонной кислоты; б – связующее с 1% сульфата аммония; в – связующее с 1% МО-1,5

Fig. 1. Change of pH value (1) and conditional viscosity (2) of the glue with different hardeners: а – glue with 0,1% citric acid; б – glue with 1% ammonium sulfate; в – glue with 1% MO-1,5

² Леонович А.А. Технология древесных плит: прогрессивные решения: учеб. пособие. СПб.: Химиздат, 2005. 159 с.

На кривой 2 (рис. 1, б) видно, что условная вязкость связующего не меняется в течение первых 5 ч. В начале 6 ч, когда значение pH связующего достигает 4,9, начинается постепенное увеличение вязкости; спустя 6 ч наблюдается резкий скачок с 20 до 80 с. При попытках дальнейших замеров связующее перестало проходить через сопло визкозиметра сплошной струёй и, хотя его текучесть сохранялась, зафиксировать условную вязкость не представлялось возможным.

Совершенно иначе меняются показатели связующего при использовании типичного прямого катализатора отверждения – ЛК (рис 1, а). Сразу после введения кислоты значение pH падает до 5,8, что на 1,3 меньше, чем в случае с сульфатом аммония. Однако дальнейшего увеличения кислотности не наблюдается, более того значение pH за последующие 3 ч увеличивается до 6,4, что свидетельствует о частичной нейтрализации ЛК смолой. Условная вязкость при этом почти не меняется. Важно, что отвердитель МО-1,5 обеспечивает постепенное увеличение кислотности так же, как сульфат аммония (рис 1, в), то есть обладает важным признаком, характерным для латентных катализаторов отверждения.

Влияние синтезированных модификаторов на изменение значения pH связующего во времени определяется их составом (рис. 2). ЦКА не обеспечивает увеличение кислотности, действуя как прямой катализатор отверждения.

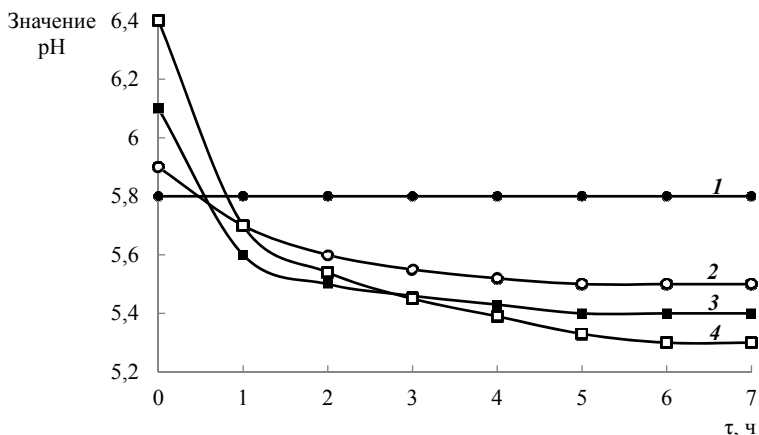
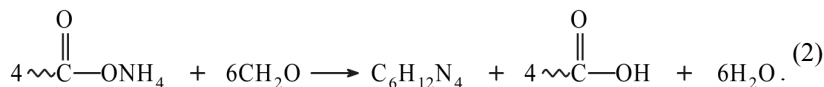


Рис. 2. Изменение во времени значения pH связующего с разными отвердителями: 1 – связующее с 0,2% ЦКА; 2 – связующее с 0,3% МО-0,5; 3 – связующее с 0,3% МО-1,0; 4 – связующее с 0,3% МО-1,5

Fig. 2. Change of glue pH value with different hardeners: 1 – glue with 0,2% ЦКА; 2 – glue with 0,3% МО-0,5; 3 – glue with 0,3% МО-1,0; 4 – glue with 0,3% МО-1,5

В отличие от чистой ЛК, после добавления отвердителя рН связующего не увеличивается, возможно, из-за нейтрализации кислоты карбамидом ещё на стадии синтеза соли. Действие отвердителя принципиально меняется после включения в рецептуру аммиака. Отвердитель МО-0,5 обеспечивает увеличение кислотности в течение 5 ч; за это время значение рН связующего падает с 5,9 до 5,5 ($\Delta\text{pH} = 0,4$). При использовании отвердителей МО-1 и МО-1,5 ΔpH составил 0,7 и 1,1 соответственно. По уравнению (1) находили коэффициент корреляции между отношением количества аммиака к количеству лимонной кислоты при синтезе отвердителей (N) и ΔpH , который составил 0,99. Таким образом, величина изменения значения рН связующего на 99% определяется количеством аммиака в рецептуре отвердителя.

Если принять упомянутую ранее гипотезу о действии латентных катализаторов как основную, то можно предположить следующую схему работы синтезированных отвердителей:



В дальнейшей работе исследовали только МО-1,5, так как он показал лучшие результаты при определении изменения значения рН связующего во времени. На рис. 3 показано, что увеличение массовой доли отвердителя до 10% позволяет существенно снизить продолжительность желатинизации смолы при 100 °С.

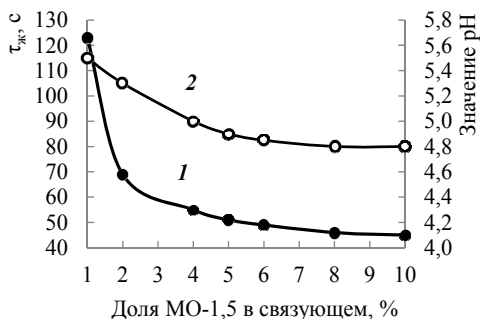


Рис. 3. Влияние отвердителя МО-1,5 на время желатинизации смолы (1) и значение рН связующего (2)

Fig. 3. The influence of hardeners МО-1,5 on hardening time of the resin (1) and pH value of the glue (2)

Однако увеличение массовой доли отвердителя приводит к значительному снижению жизнеспособности КФС (табл. 2) из-за сильного подкисления связующего сразу после совмещения со смолой. Этот недостаток также является характерным признаком прямых катализаторов отверждения [Вирпша, Бжезинский, 1973].

Таблица 2

**Жизнеспособность карбамидоформальдегидного связующего
с разной массовой долей отвердителя МО-1,5**

Urea-formaldehyde glue viability with different mass fraction of hardeners MO-1,5

Массовая доля МО-1,5, %	Время выдержки, ч											
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
4	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
6	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
8	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
10	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Примечание. знак «+» обозначает утрату текучести связующим на момент измерения; за жизнеспособность принимали время последнего измерения, когда связующее сохраняло текучесть.

Исследовали глубину отверждения КФС при использовании в качестве отвердителя МО-1,5. Согласно данным табл. 3 при температуре внутреннего слоя и массовой доле отвердителя 2% смола отверждается недостаточно, так как в отверждённом связующем остаётся 0,8% непрореагировавших гидроксиметильных групп. При использовании сульфата аммония (1% от массы абс. сух. смолы) не успевает вступить в реакцию 0,4%. Наименьшее содержание гидроксиметильных групп при массовой доле отвердителя 4...6%, что говорит о полном отверждении смолы. При увеличении массовой доли МО-1,5 более 6% содержание гидроксиметильных групп возрастает, вероятно, по причине присоединения избыточными аминогруппами отвердителя свободного формальдегида смолы, без дальнейшего взаимодействия с КФ-олигомером.

При температуре наружных слоёв гидроксиметильные группы смолы успевают прореагировать почти полностью в случае использования сульфата аммония и МО-1,5 при массовой доле 2...6%; дальнейшее увеличение расхода отвердителя также приводит к образованию лишних гидроксиметильных групп. Важно, что при 220 °С наблюдается частичная деструкция связующего; так, наибольшая потеря массы наблюдается при массовой доле отвердителя 10% и составляет 9,8%; наименьшая при 4–3,5% (сопостав-

вимое значение получили в случае использования 1% сульфата аммония – 3,6%). При массовой доле МО-1,5 менее 4% потерю массы не наблюдали.

Таблица 3

**Глубина отверждения карбаминоформальдегидной смолы
после термообработки при разных температурах**

**The hardening completeness of urea-formaldehyde resin
after heat treatment at different temperature**

Массовая доля отвердителя в связующем	$m_{\text{св.расч}}$, Г	$m_{\text{св}}$, г/1г св		Y, %	Z, %
		0 мин	30 мин		
10% МО-1,5 при:					
– 100 °С	0,61	0,88	0,86	0,19	1,0
– 220 °С		0,55	0,56	0,14	1,0
8% МО-1,5 при:					
– 100 °С	0,59	0,84	0,85	0,08	0,6
– 220 °С		0,56	0,57	0,08	0,6
6% МО-1,5 при:					
– 100 °С	0,58	0,87	0,84	0,03	0,1
– 220 °С		0,54	0,55	0,03	0,1
4% МО-1,5 при:					
– 100 °С	0,57	0,86	0,83	0,03	0,0
– 220 °С		0,54	0,55	0,02	0,0
2% МО-1,5 при:					
– 100 °С	0,56	0,85	0,82	0,17	0,8
– 220 °С		0,57	0,56	0,00	0,00
1% сульфата аммония при:					
– 100 °С	0,56	0,86	0,82	0,12	0,4
– 220 °С		0,55	0,56	0,03	0,00

Обозначения: $m_{\text{св.расч}}$ – расчётная масса абсолютно сухих веществ в связующем, рассчитанная на 1 г; $m_{\text{св}}$ – масса отверждённого связующего после термообработки; Y – содержание свободного формальдегида в отверждённом связующем; Z – содержание гидроксиметильных групп в отверждённом связующем.

Способность отвердителя МО-1,5 выступать в качестве альтернативы традиционным отвердителям подтвердилась при анализе лабораторных образцов древесностружечных плит (табл. 4). Образцы, изготовленные с использованием МО-1,5 при массовой доле 4...6% по сравнению с контролем (плиты с 1% сульфата аммония) отличаются большей прочностью при растяжении перпендикулярно пласти плиты и меньшим содержанием формальдегида при сопоставимых значениях других показателей.

Таблица 4

**Физико-механические свойства древесностружечных плит,
изготовленных с использованием отвердителя МО-1,5**

Physic-mechanical properties of particleboard made with hardeners MO-1,5

Масс. доля. МО-1,5, %	Наименование показателя				
	ρ , кг/м ³	$\sigma_{изг}$, МПа	σ_{\perp} , МПа	ΔS , %	E_{ϕ} , мг/100 г
Удельная продолжительность прессования 0,3 мин/мм толщины					
2	660 ± 20	20,5 ± 2,0	0,30 ± 0,04	42 ± 2	17,2 ± 0,2
4	660 ± 20	19,0 ± 2,0	0,42 ± 0,05	47 ± 2	10,8 ± 0,2
6	650 ± 20	19,0 ± 1,0	0,47 ± 0,04	47 ± 3	8,7 ± 0,1
8	660 ± 10	17,0 ± 1,5	0,35 ± 0,04	55 ± 3	6,8 ± 0,1
10	650 ± 20	16,0 ± 1,4	0,27 ± 0,04	65 ± 4	6,6 ± 0,2
Контроль	650 ± 20	19,0 ± 2,0	0,35 ± 0,05	45 ± 3	13,9 ± 0,4
Удельная продолжительность прессования 0,2 мин/мм толщины					
2	650 ± 20	19,5 ± 2,0	0,31 ± 0,05	39 ± 2	19,1 ± 0,6
4	660 ± 10	19,0 ± 2,0	0,30 ± 0,04	39 ± 3	15,9 ± 0,3
6	650 ± 10	20,0 ± 2,0	0,36 ± 0,05	43 ± 2	12,5 ± 0,2
Контроль	660 ± 10	23,5 ± 2,0	0,21 ± 0,03	37 ± 2	16,5 ± 0,8

Обозначения: ρ – плотность; $\sigma_{изг}$ – предел прочности при изгибе; σ_{\perp} – предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты; ΔS – разбухание по толщине за 24 ч; E_{ϕ} – содержание формальдегида по WKI.

Меньшее содержание отвердителя приводит к высокой токсичности и низкой прочности внутреннего слоя. Чрезмерный расход МО-1,5 благоприятно сказывается только на содержании формальдегида; остальные по-

казатели заметно ухудшаются. Эффективность МО-1,5 меняется при сокращении времени прессования плит. Так, при удельной продолжительности 0,2 мин/мм прочность при изгибе образцов с МО-1,5 почти на 30% меньше чем у контроля, и не меняется при увеличении массовой доли отвердителя. При этом прочность при растяжении остаётся выше у плит с МО-1,5 при массовой доле 4...6%, что говорит о синтезируемом отвердителе как более подходящем для связующего внутреннего слоя.

Важно, что увеличение массовой доли МО-1,5 приводит к стабильному снижению токсичности древесностружечных плит, что подтверждает гипотезу о совмещении им функций отвердителя и модификатора КФС. Использование модификатора при массовой доле 6% позволяет снизить содержание формальдегида на 37% при продолжительности прессования 0,3 мин/мм и на 20% при продолжительности прессования 0,2 мин/мм. Возможно отвердитель, содержащий в своей рецептуре карбамид, по аналогии с сульфатом гуанилмочевины реагирует с функциональными группами КФ-олигомеров и встраивается в структуру смолы во время отверждения. Однако вопрос действия МО-1,5 как модификатора КФС требует отдельного изучения.

Выводы

1. Соли, полученные при взаимодействии лимонной кислоты, карбамида и аммиака при разных мольных соотношениях способны выступать в качестве отвердителей карбамидоформальдегидной смолы. Из-за низкого значения рН они обеспечивают значительное подкисление связующего сразу после совмещения со смолой, таким образом, действуя как прямые катализаторы отверждения. При этом замещение ионов водорода некоторых карбоксильных групп лимонной кислоты на ион аммония позволяет им обеспечивать дальнейшее снижение значения рН связующего во времени, что является признаком латентных катализаторов.

2. В условиях изготовления древесных плит отвердитель, синтезированный при мольном соотношении лимонная кислота : карбамид : аммиак – 1 : 1,5 : 1,5 (рабочее название МО-1,5), способен обеспечивать достаточную глубину отверждения смолы в условиях горячего прессования и служить заменой традиционным отвердителям. МО-1,5 наиболее эффективен при удельной продолжительности прессования 0,3 мин/мм толщины готовой плиты во внутреннем слое изготавливаемых плит. При массовой доле отвердителя 4...6% прочность при растяжении перпендикулярно пласти на 20...30% выше, чем у плит, изготовленных с 1% сульфата аммония.

3. Отвердитель МО-1,5 способен выступать в качестве модификатора карбаминоформальдегидной смолы, снижающего токсичность готовых плит. Так, при продолжительности прессования 0,3 мин/мм содержание формальдегида снижается на 20 и 37% при массовой доле модификатора 4 и 6% соответственно. При продолжительности прессования 0,2 мин/мм и массовой доле модификатора 6% содержание формальдегида снижается на 20%.

Библиографический список

Бардонов В.А. Алгоритм внедрения наилучших доступных технологий в стандартизации требований химической безопасности древесных материалов и мебели // *Древесные плиты: теория и практика: 22-я Междунар. науч.-практ. конф.*, 20–21 марта 2019 г. / под. ред. А.А. Леоновича. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2019. С. 55–61.

Васильев В.В. Экспресс-метод определения содержания формальдегида в древесных плитах // *Древесные материалы: требования и сертификация в Европе, России и США: сб. науч. тр. по итогам Междунар. симп.* / под общ. ред. В.А. Бардонова. Балабаново: WKI – ООО ЦСЛ «Лессертика», 2016. С. 85–87.

Васильев В.В., Вьюнков С.Н., Меркулова А.Ф. Интенсификация процесса отверждения меламинакарбаминоформальдегидных смол // *Леса России: политика, промышленность, наука, образование: матер. третьей Междунар. науч.-практ. конф.* / под ред. В.М. Гедьо. 2018 С. 323–325.

Виртша З., Бжезиньский Я. Аминопласты: пер. с польск. И.В. Холодовой. М.: Химия, 1973. 344 с.

Иванов Д.В., Леонович А.А., Мазур А.С. Исследование сульфата гуанилмочевины как модификатора древесноволокнистых плит // *Химия растительного сырья*. 2019. № 1. С. 277–285.

Кастерина Т.Н., Калинина Л.С. Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс. М.: Гос. научн.-техн. изд.-во хим. лит.-ры, 1963. 288 с.

Палецкене Р., Свиклас А., Шлинкиене Р. Взаимодействие карбамида с лимонной кислотой // *Журнал прикладной химии*. 2005. Т. 78. № 10. С. 1697–1702.

Перминова Д.А., Мальков В.С., Денисова Д.В., Князев А.С. Влияние модификатора МД-2019 на процесс отверждения карбаминоформальдегидной смолы // *Древесные плиты: теория и практика: 20-я Междунар. науч.-практ. конф.*, 15–16 марта 2017 г. / под. ред. А.А. Леоновича. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2017. С. 37–41.

Романов Н.М. Химия карбамино- и меламиноформальдегидных смол. М.: ООО Адвансед Солюшнз, 2016. 528 с.

Роффаль Э. Выделение формальдегида из древесностружечных плит: пер. с нем. А.П. Штембах и В.Б. Семёновой; под ред. А.А. Эльберта. М.: Экология, 1991. 160 с.

Шалашов А.П. Состояние и перспективы развития производства древесных плит в России // *Древесные плиты: теория и практика: 22-я Междунар. науч.-практ. конф.*, 20–21 марта 2019 г. / под. ред. А.А. Леоновича. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2019. С. 4–7.

Шишаков Е.П., Шпак С.И., Чубис П.А., Шевчук М.О. Влияние наполнителей и катализаторов на физико-химические свойства карбамидоформальдегидных смол // *Труды БГТУ*. 2015. № 4. С. 102–108.

Эльберт А.А. Химическая технология древесностружечных плит. М.: Лесн. пром.-сть, 1984. 224 с.

References

Bardonov V.A. Algoritm vnedreniya nailuchshih dostupnyh tekhnologij v standartizaciiu trebovanij himicheskoj bezopasnosti drevesnyh materialov i mebeli. *Drevesnye plity: teoriya i praktika: 22-ya Mezhdunar. nauch.-prak. konf.*, 20–21 marta 2019 g. Pod. red. A.A. Leonovicha. SPb.: Izd-vo Politekh. un-ta, 2019, pp. 55–61. (In Russ.)

Vasil'ev V.V. Ekspres-metod opredeleniya sodержaniya formal'degida v drevesnyh plitah. *Drevesnye materialy: trebovanii i sertifikaciya v Evrope, Rossii i SShA: sb. nauch. tr. po itogam Mezhdunar. simp. Pod obshchej redakciej V.A. Bardonova. Balabanovovo: WKI – LTD CSL «Lessertika»*, 2016, pp. 85–87. (In Russ.)

Vasil'ev V.V., Vyunkov S.N., Merkulova A.F. Intensifikaciya processa otverzheniya melaminokarbamidoformal'degidnyh smol. *Lesa Rossii: politika, promyshlennost', nauka, obrazovanie: mater. Tret'ej Mezhdunar. nauch.-prakt. konf. Pod redakciej V.M. Ged'o*, 2018, pp. 323–325. (In Russ.)

Virpsha Z., Bzhezinskij Ya. Aminoplasty. Per. s pol'skogo I.V. Holodovoj. M.: Himiya, 1973. 344 p. (In Russ.)

Ivanov D.V., Leonovich A.A., Mazur A.S. Issledovanie sul'fata gua-nilmocheviny kak modifikatora drevesnovoloknistyh plit. *Himiya rastitel'nogo syr'ya*, 2019, no. 1, pp. 277–285. (In Russ.)

Kasterina T.N., Kalinina L.S. Himicheskie metody issledovaniya sinteticheskikh smol i plasticheskikh mass. M.: Gos. nauchn.-tekhn. izd.-vo him. lit.-ry, 1963. 288 p. (In Russ.)

Paleckene R., Sviklas A., Shlinkshene R. Vzaimodejstvie karbamida s limonnoj kislotoj. *Zhurnal prikladnoj himii*, 2005, vol. 78, no. 10, pp. 1697–1702. (In Russ.)

Perminova D.A., Mal'kov V.S., Denisova D.V., Knyazev A.S. Vliyanie modifikatora MD-2019 na process otverzheniya karbamidoformal'de-gidnoj smoly. *Drevesnye plity: teoriya i praktika: 20-ya Mezhdunar. nauch.-prak. konf.*, 15–16 marta 2017 g. Pod. red. A.A. Leonovicha. SPb.: Izd-vo Politekh. un-ta, 2017, pp. 37–41. (In Russ.)

Romanov N.M. Himiya karbamido- i melaminoformal'degidnyh smol. M.: LTD Advansed Solyushnz, 2016. 528 p. (In Russ.)

Roffael' E. Vydelenie formal'degida iz drevesnostruzhechnyh plit: Per. s nemeckogo A.P. Shtembaha i V.B. Semyonovoj. Pod red. A.A. El'berta. M.: Ekologiya, 1991. 160 p. (In Russ.)

Shalashov A.P. Sostoyanie i perspektivy razvitiya proizvodstva dre-vesnyh plit v Rossii. *Drevesnye plity: teoriya i praktika: 22-ya Mezhdunar. nauch.-prak. konf.*, 20–21 marta 2019 g. Pod. red. A.A. Leonovicha. SPb.: Izd-vo Politekh. un-ta, 2019, pp. 4–7. (In Russ.)

Shishakov E.P., Shpak S.I., Chubis P.A., Shevchuk M.O. Vliyanie napolnitelej i katalizatorov na fiziko-himicheskie svojstva karbamidoformal'degidnyh smol. *Trudy BGTU*, 2015, no. 4, pp. 102–108. (In Russ.)

El'bert A.A. Himicheskaya tekhnologiya drevesnostruzhechnyh plit. M.: Lesn. prom.-st', 1984. 224 p. (In Russ.)

Материал поступил в редакцию 16.09.2019

Иванов Д.В., Шевченко С.В., Екатеринчева М.А. Отвердитель карбамидоформальдегидной смолы, снижающий токсичность древесных плит // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2019. Вып. 229. С. 215–230. DOI: 10.21266/2079-4304.2019.229.215-230

Исследованы продукты взаимодействия лимонной кислоты, карбамида и аммиака как компоненты карбамидоформальдегидного связующего. Установлено, что полученные соли выступают в качестве отвердителей карбамидоформальдегидной смолы, обладая свойствами прямых и латентных катализаторов отверждения. Из-за низкого значения рН они обеспечивают значительное подкисление связующего сразу после совмещения со смолой, таким образом, действуя как прямые катализаторы отверждения. При этом замещение ионов водорода некоторых карбоксильных групп лимонной кислоты на ион аммония позволяет им обеспечивать снижение значения рН связующего во времени, что является признаком латентных катализаторов. Корреляционной обработкой экспериментальных данных установлено, что величина изменения значения рН связующего во времени на 99% определяется количеством аммиака в рецептуре отвердителя. Наиболее ярко свойства латентного катализатора выражены у отвердителя, синтезированного при мольном соотношении лимонная кислота : карбамид : аммиак – 1 : 1,5 : 1,5, получившего рабочее название МО-1,5. В условиях изготовления однослойных древесностружечных плит МО-1,5 способен обеспечивать достаточную глубину отверждения смолы и служить заменой традиционным отвердителям. Он наиболее эффективен во внутреннем слое изготавливаемых плит, о чём свидетельствует повышенная

прочность при растяжении перпендикулярно пласти. Плиты, изготовленные с использованием МО-1,5, по сравнению с плитами, изготовленными с использованием традиционного отвердителя – сульфата аммония, обладают на 20...40% меньшим содержанием формальдегида. Таким образом, МО-1,5 выступает и как модификатор карбамидоформальдегидной смолы, снижающий токсичность готовых плит.

Ключевые слова: лимонная кислота, карбамид, аммиак, отвердитель, карбамидоформальдегидная смола, токсичность древесных плит, древесностружечные плиты.

Ivanov D.V., Shevchenko S.V., Ekaterincheva M.A. The hardener of urea-formaldehyde resin, which reduce toxicity of wood board. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotekhniceskoj Akademii*, 2019, is. 229, pp. 215–230 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2019.229.215-230

Products of interaction of citric acid, urea and ammonia have been researched as components of urea-formaldehyde glue. Obtained salts have properties of direct and latent catalysts of hardening and can perform as hardeners of urea-formaldehyde resin. Because of low pH value they increase acidity of the glue immediately after combining with resin and act like direct catalysts of hardening. Wherein substitution of hydrogen ions of some carboxyl groups belonging to citric acid on ammonium ions allows to provide a gradual decrease of glue pH value; thus they act like latent catalysts. The correlative processing of data has revealed that the change of pH value 99% depends on the amount of ammonia in the hardener formula. The properties of latent catalysts express mostly when hardener is synthesized at molar ratio of citric acid : urea : ammonia – 1 : 1,5 : 1,5, the hardener has been named MO-1,5. During manufacturing of single layer particleboard MO-1,5 is able to provide the necessary depth of resin hardening so it can serve as a substitute to traditional latent catalysts. It is the most effective in the inner layer of manufactured boards, as evidenced by high tensile strength perpendicularly to plane. In comparison with wooden boards manufactured with such traditional hardener as ammonia sulfate wooden boards manufactured with MO-1,5 have 20...40% lower formaldehyde content. Thus MO-1,5 performs also as a modifier of urea-formaldehyde resin providing lower toxicity of wooden board.

Keywords: citric acid, urea, ammonia, hardener, urea-formaldehyde resin, toxicity of wood board, particleboard

ИВАНОВ Даниил Валерьевич – преподаватель кафедры технологии древесных и целлюлозных композиционных материалов Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова, кандидат технических наук. SPIN-код: 7886-4755. ORCID: 0000-0002-0001-2461.

194021, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: ivanov.d.v.SPB@74.ru

IVANOV Daniil V. – PhD (Technical), lecturer of the department of wood and cellulose composite materials technology at St.Petersburg State Forest Technical University. SPIN-code: 7886-4755.

194021. Institute per. 5. St. Petersburg. Russia. E-mail: ivanov.d.v.SPB@74.ru

ШЕФЧЕНКО Софья Валерьевна – студент кафедры древесных и целлюлозных композиционных материалов Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова

194021, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: magistrlap@mail.ru

ShEFChENKO Sof'ya V. – student of the department of wood and cellulose composite materials technology at St.Petersburg State Forest Technical University.

194021. Institute per. 5. St. Petersburg. Russia. E-mail: magistrlap@mail.ru

ЕКАТЕРИНЧЕВА Мария Александровна – студент кафедры древесных и целлюлозных композиционных материалов Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова.

194021, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: lady.ekaterin4ewa@yandex.ru

EKATERINChEVA Mariya A. – student of the department of wood and cellulose composite materials technology at St.Petersburg State Forest Technical University.

194021. Institute per. 5. St. Petersburg. Russia. E-mail: ekaterincheva.ma97@yandex.ru