

**Г.С. Варанкина, Д.С. Русаков, Е.Г. Соколова, А.Н. Чубинский**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОШКООБРАЗНЫХ  
ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ  
ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФАНЕРЫ**

*Введение.* Мировой рынок характеризуется стабильностью потребления фанеры, которой ежегодно производится около 170 млн м<sup>3</sup>. Крупнейшими производителями фанеры являются Китай, Северная Америка и страны Юго-Восточной Азии. Положение на рынке фанеры складывается в целом под влиянием деловой активности в потребляющих отраслях промышленности большинства стран: в сфере ремонта и модернизации жилья, в промышленности и гражданском строительстве, мебельном, тароупаковочном производстве и машиностроении.

В настоящее время перед отечественным производителем древесных композиционных материалов стоят задачи по увеличению объемов производства, повышению качества и конкурентоспособности, снижению токсичности выпускаемой продукции [Варанкина и др., 2013, 2014, 2015, 2016]. Решение этих задач основано на разработке новых и совершенствовании имеющихся технологий современного производства клеев и композиционных материалов на их основе [Варанкина и др., 2013, 2014, 2015, 2016; Варфоломеев и др., 2009; Заварницина, 2000; Кондратьев и др., 2003, 2004; Мойжес, 2017; Пазникова, 1997; Русаков и др., 2016, 2017, 2018; Соколова, 2017, 2018].

Перспективным направлением является применение клеевых композиций на основе порошкообразных фенолоформальдегидных смол и клеев, которые позволяют улучшить технологические характеристики связующего и эксплуатационные свойства продукции, снизить содержание свободного формальдегида в готовой продукции и повысить эффективность производства [Угрюмов, 2017; Чубинский и др., 2011; Cheng Xing et al., 2014; Chubinsky et al., 2019; Gogotov et al., 2009; Rusakov et al., 2018].

Цель исследования – повышение эффективности производства фанеры путём применения клеев на основе порошкообразных термореактивных полимеров поликонденсационного типа.

Для достижения поставленной цели в работе необходимо исследовать влияние наполнителя на свойства клеевой композиции и готовой продукции.

*Методика проведения исследования.* Исходными компонентами для проведения экспериментов являлись порошковая фенолоформальдегидная смола и аэросил технический (двуокись кремния, ГОСТ 14922–77 «Аэросил. Технические условия»). Аэросил технический имеет комплексное действие, выступая как модификатор (наполнитель) синтетических смол [Кондратьев и др., 2003, 2004; Соколова, 2017, 2018]. Химический состав различных марок аэросила представлен в табл. 1.

Таблица 1

**Химический состав различных марок аэросила (марок 200, 300, 380)**

**The chemical composition of various grades of aerosil (grades 200, 300, 380)**

Состав, %	Содержание веществ, %	Состав, %	Содержание веществ, %
SiO <sub>2</sub>	>99,87	As	<0,0001
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,05	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,003
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,003	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,0003
TiO <sub>2</sub>	<0,03	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<0,0005
Na <sub>2</sub> O	<0,0009	HCl	<0,025

Электронно-микроскопические исследования показали [Печковская, 1974], что каждая основная частица аэросила состоит из четырех отдельных слоев (рис. 1, 2).

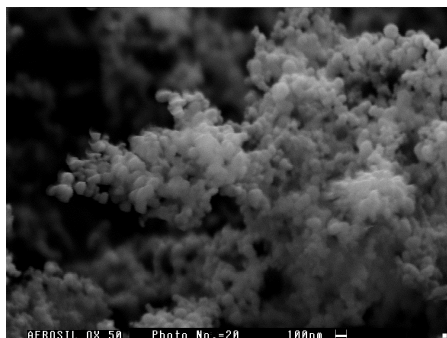


Рис. 1. Микрофотография аэросила технического (увеличение в 25 000 раз)

Fig. 1. Micrograph of aerosil technical (increase in 25,000 times)

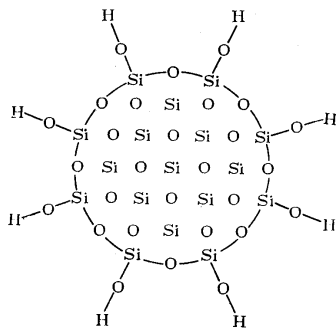


Рис. 2. Структура частицы аэросила технического

Fig. 2. The structure of the particle aerosil technical

Ядро этой частицы представлено элементами  $\text{SiO}_2$ . Имея на поверхности частиц Силан  $-\text{Si}-\text{OH}$  (бифункциональное сшивающее вещество, вступает в реакцию с неорганическими поверхностями в качестве соединяющего вещества между разными по составу материалами) и силоксановые  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  группы, аэросил способен за счет водородных связей создавать узороподобный каркас, позволяющий ограничивать температурное расширение загущенной жидкости. Силоксановые и силановые группы в аэросиле являются функциональными, а связь кремний–кислород характеризуется высокой прочностью (достигает 372,5 Дж/моль), что объясняется его полярностью, благодаря которой ковалентная связь приближается к ионной связи. Силаноловые группы распределены неравномерно. Различают поверхностные силановые группы, которые могут быть свободными или соединенными водородными мостиками, и силанола группы внутри молекулы, которые также могут быть соединены между собой водородными мостиками. В результате создается разветвленная объемная структура, из-за чего аэросил относят к неорганическим полимерам. Силоксановые группы имеют гидрофобные свойства, они стабильны (ОН-силаноловой группы отщепляются при температуре более 300 °С), обуславливают кислую реакцию; имеют гидроксильные группы как на поверхности, так и внутри молекулы аэросила. При равномерном распределении каждый второй атом кремния имеет гидроксильную группу на поверхности. Это и обуславливает три вида взаимодействия аэросила: физическую адсорбцию, химическую адсорбцию (образование водородных мостиков группами силанола с водой, спиртами, кислотами и другими веществами) и химические реакции на поверхности молекулы. Так, группы силанола взаимодействуют со спиртами, образуя эфиры.

Аэросил (диоксид кремния) имеет хорошие сорбционные свойства, поглощает от 15 до 60% веществ в зависимости от их природы. Часть веществ абсорбируется аэросилом за счет создания водородных мостиков (химическая адсорбция), другая часть – за счет физической адсорбции. Аэросил должен иметь высокую чистоту, в табл. 1 приведен химический состав аэросила различных марок, которые могут иметь определенные примеси, образующиеся при производственных процессах, например, следы соляной кислоты, которая вызывает pH 4%-й водной суспензии полимера (3,6–4,3), таким образом, аэросил (диоксид кремния) ведет себя как слабая кислота.

Для проведения экспериментов в лабораторных условиях и на производстве использовали для склеивания фанеры берёзовый шпон толщиной 1,5 и 1,2 мм, изготавливали фанеру толщиной 4 мм марки ФСФ, размеры образцов при проведении лабораторных экспериментов составили 400 × 400 мм.

Физико-химические свойства клеевых композиций исследовали в соответствии с ГОСТ 20501–2015 «Клеи для древесины. Метод определения технологических характеристик». Физико-механические свойства готовой продукции определяли согласно ГОСТ 9624–2009 «Древесина слоистая клееная. Метод определения предела прочности при скалывании». Содержание свободного формальдегида в готовой продукции определяли йодометрическим методом (отгонки с водяным паром) по ГОСТ 20907–2016 «Смолы фенолоформальдегидные жидкие. Технические условия». Свободный фенол определяли в отгонке дистиллята поликонденсационных смол путём титрования бромид – броматных растворов в кислой среде. Эмиссию формальдегида в готовой продукции определяли с помощью газового анализа на ООО «Балтика Леспром». Для приготовления препаратов использовали метод водной суспензии. Интерпретация результатов производилась в соответствии со стандартом. Исследование процесса отверждения клея проводили методом ИК-спектроскопии.

*Результаты исследования и их анализ.* Клеевая композиция, включала в себя порошковую фенолоформальдегидную смолу, воду, аэросил технический [добавка комплексного действия: модификатор (наполнитель), отвердитель].

На первоначальном этапе исследований был проведен эксперимент по склеиванию фанеры марки ФСФ по ГОСТ 3916.1 «Фанера общего назначения с наружными слоями из шпона лиственных пород» на порошковой, модифицированной аэросилом, фенолоформальдегидной смоле (табл. 2).

Таблица 2

**Параметры порошковых фенолоформальдегидных клеев  
и результаты склеивания лущеного шпона**

**Parameters of phenol-formaldehyde powder adhesives  
and peeled veneer gluing results**

Вид связующего	Содержание свободного формальдегида, %	Концентрация, %	Условная вязкость, с	Прочность клеевого соединения, МПа	Расход клея, г/м <sup>2</sup>
Порошковая фенолоформальдегидная смола – ФФСп	0,076	55	89	2,2	135
Модифицированная порошковая фенолоформальдегидная смола – МФФСп	0,035	55	109	2,23	135

Исследуемая клеевая композиция (табл. 2) удовлетворяет требованиям по прочности клеевого соединения – 2,2 МПа, что соответствует прочности склеенного материала при влажности 8%. Важным фактором, влияющим на прочность клеевых соединений, является зона древесины, пропитанная клеем, её площадь, природа самого клея, механизм перехода из жидкого состояния в твёрдое, адгезионная и когезионная прочность.

Аэросил технический повышает вязкость, поэтому его количество должно быть не более 20% от массы смолы. Условная вязкость модифицированного клея не должна превышать 110 с, а угол смачивания не более 80° (рис. 3).

Зависимость на рис. 3 свидетельствует о способности древесины удовлетворительно смачиваться связующими на основе фенолоформальдегидных смол, модифицированных аэросилом техническим.

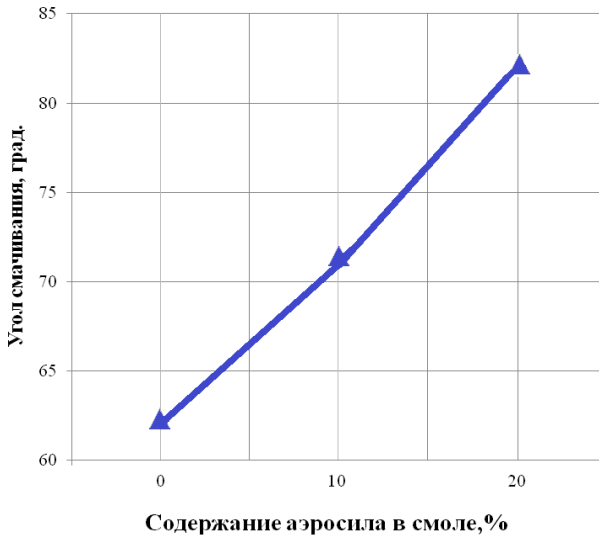


Рис. 3. Зависимость смачивающей способности от содержания аэросила технического в смоле

Fig. 3. The dependence of the wetting ability on the content of technical aerosil in the resin

Кроме того выявлено, что с увеличением вводимого в смолу аэросила технического возрастает условная вязкость клея, оставаясь в границах стандарта (40–130 с), и уменьшается содержание токсичных веществ (рис. 4).

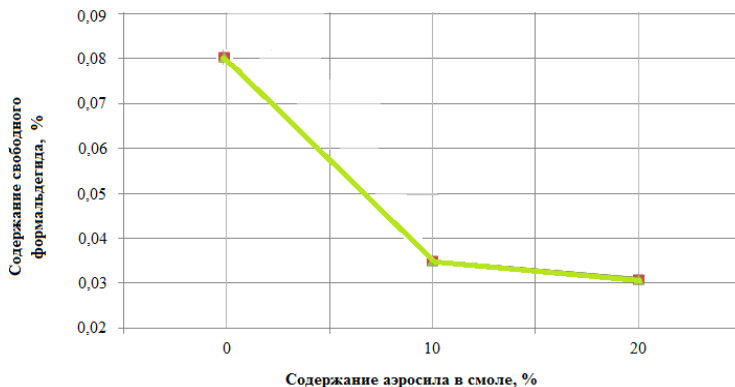


Рис. 4. Зависимость содержания свободного формальдегида от содержания аэросила технического в смоле

Fig. 4. The dependence of the content of free formaldehyde from technical aerosil content in resin

Проведённые исследования (рис. 3, 4) служат основанием для целенаправленного регулирования свойств клеящих композиций на основе порошкообразных фенолформальдегидных смол марки СФЖ-3013. Прочностные показатели модифицированных (наполненных) клеёв на основе смолы СФЖ-3013 и эмиссии формальдегида при склеивании шпона представлены на рис. 5, 6.

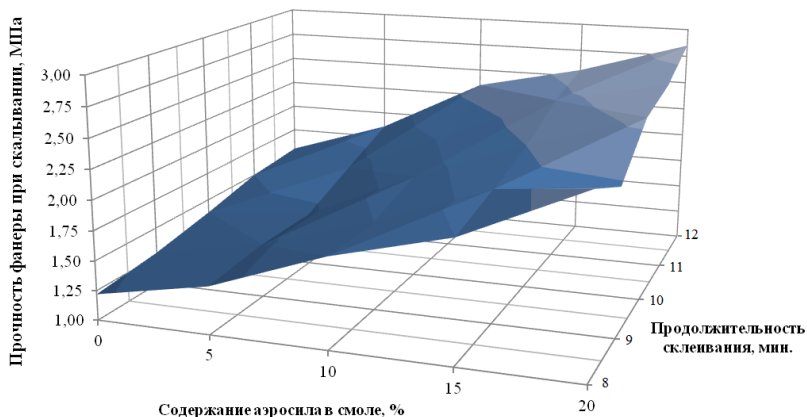


Рис. 5. Зависимость прочности при скалывании по клеевому слою от содержания аэросила технического и продолжительности склеивания

Fig. 5. The dependence of the strength when chipping on the adhesive layer from technical aerosil content and duration of bonding

При горячем способе склеивания происходит гелеобразование, частицы аэросила образуют разветвленные цепочки  $\sim\text{Si-O-Si}\sim$ , которые целиком пронизывают объем клея, этот процесс сопровождается связыванием формальдегида в процессе структурирования и увеличением прочности склеивания древесных клееных материалов.

Полученные экспериментальные данные одно- и многофакторных экспериментов обрабатывали методами математической статистики с использованием пакета прикладных программ, а также оптимизация рецептуры клеевых композиций и режимов склеивания выполнена многофакторным методом (учебник Пижурин А.А. Основы научных исследований в деревообработке. М.: МГУЛ, 2005].

Зависимость прочности на скалывание по клеевому слою и содержание свободного формальдегида от количества наполнителя и продолжительности склеивания представлено уравнениями регрессии (1,2):

$$\sigma_{\text{скал}} = 1,792 - 0,004n + 0,057t; \quad R^2 = 0,867; \quad (1)$$

$$m = 0,26 - 0,008n - 0,005t; \quad R^2 = 0,903; \quad (2)$$

$$\text{при } 0\% \leq n \leq 20\%; \quad 8 \text{ мин} \leq t \leq 12 \text{ мин},$$

где  $\sigma_{\text{скал}}$  – прочность при скалывании по клеевому слою, МПа;  $m$  – содержание свободного формальдегида в смоле, %;  $n$  – содержание аэросила технического в смоле, %;  $t$  – продолжительность склеивания, мин.

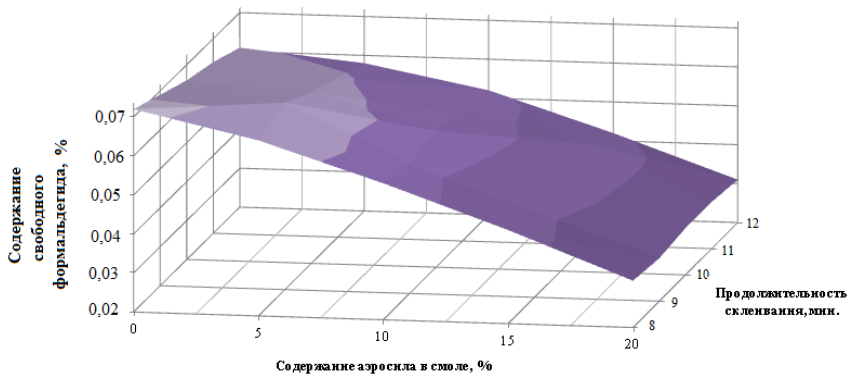


Рис. 6. Зависимость содержания свободного формальдегида от содержания эросила технического и продолжительности склеивания

Fig. 6. The dependence of the content of free formaldehyde from technical aerosil ontent and duration of bonding

По результатам экспериментов (рис. 3,5) видно, что с добавлением в клей аэросила технического (до 20%) прочность образцов березовой фанеры при скалывании после кипячения значительно выше стандартной (для берёзовой фанеры не менее 1,0 МПа по ГОСТ 3616.1–2018 и не менее 1,47 МПа для фенолоформальдегидной смолы по ГОСТ 20907–2016).

Содержание свободных фенола и формальдегида в готовой продукции на основе фенолоформальдегидной смолы марки СФЖ-3013 без добавок не должно превышать 0,18% по ГОСТ 20907–2016. Результаты анализа показали (рис. 4, 6), что содержание свободных продуктов в готовой продукции уменьшается с увеличением количества наполнителя в составе клея.

Для оценки характера действия модификатора (наполнителя) на фенолоформальдегидный клей на основе смолы марки СФЖ-3013 был проведен спектральный анализ, в состав клея вводили аэросил технический в количестве 10% с размерами частиц 10-40 нм и 90% смолы (рис. 7).

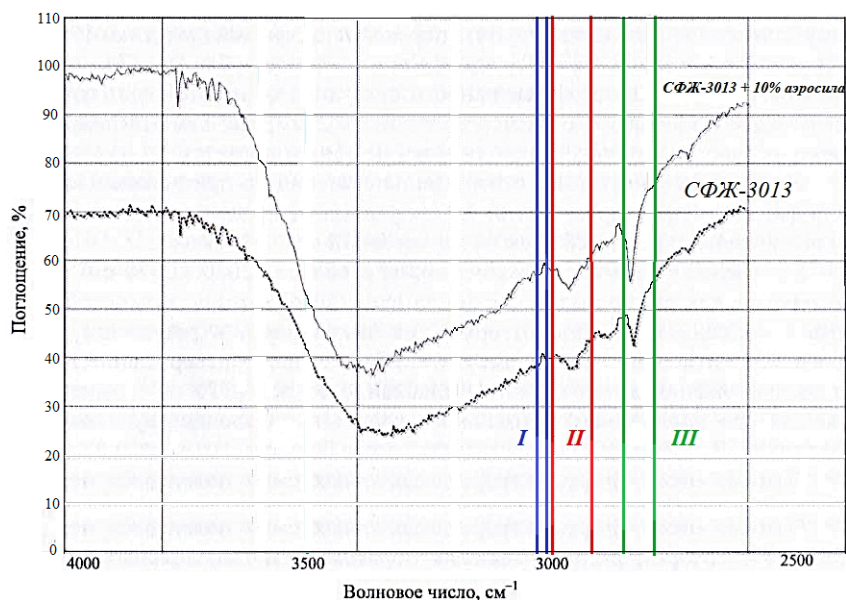


Рис. 7. ИК-спектры смолы марки СФЖ-3013: СФЖ-3013 без аэросила технического; СФЖ-3013 + 10% аэросила технического

Fig. 7. IR spectra of resin brand SFZh-3013: SFZh-3013 without technical aerosil; SFZh-3013 + 10% technical aerosil



В результате анализа спектрограмм (рис. 7) была обнаружена полоса  $3008...3030\text{ см}^{-1}$  (I), которая отнесена к валентным колебаниям простой эфирной связи, ее возникновение характеризует ускорение и углубление процесса отверждения клея. Изменение числа и положения связей в области  $2870...2970\text{ см}^{-1}$  (II), характерного для значений замещенного бензола, повышения степени отверждения связующего, в результате изменения числа заместителей в кольце, подтверждением этого служит появление полос в области  $2750...2850\text{ см}^{-1}$  (III), это вызвано образованием метилольных групп. На основании выявленных изменений в связующем, в случае введения в смолу СФЖ-3013 аэросила технического, достигается ускорение процесса отверждения клея, а значит, и степени его отверждения.

*Выводы.* Введение аэросила технического в клеящие составы на основе поликонденсационной порошковой фенолоформальдегидной смолы СФЖ-3013 увеличивает прочность фанеры. Кроме того, с увеличением количества наполнителя уменьшается содержание свободных продуктов в смоле: содержание свободных фенола и формальдегида уменьшается до  $0,05 - 0,06\%$  и  $0,02 - 0,03\%$  соответственно. Можно предположить, что при горячем способе склеивания происходит гелеобразование, частицы аэросила образуют разветвленные цепочки  $\sim\text{Si-O-Si}\sim$ , которые целиком пронизывают объем клея, этот процесс сопровождается связыванием формальдегида в процессе структурирования.

Полученные результаты исследований могут быть использованы в работе специалистов деревообрабатывающих производств при управлении технологическими процессами склеивания. Разработанные составы клеевой композиции на основе фенолоформальдегидных смол, модифицированных (наполненных) техническим аэросилом, позволяют сократить расход клеевых материалов; повысить прочность и качество склеиваемой продукции; ускорить процесс отверждения связующего; сократить продолжительность склеивания; снизить энергозатраты путем уменьшения времени склеивания; уменьшить себестоимость клея, за счёт замещения основных компонентов наполнителем.

### Библиографический список

Варанкина Г.С., Русаков Д.С. Модификация фенолоформальдегидной смолы побочными продуктами сульфатно-целлюлозного производства // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2013. Вып. 204. С. 130–137.

Варанкина Г.С., Чубинский А.Н. Формирование низкотоксичных клееных древесных материалов: монография. СПб.: Химиздат, 2014, 148 с.

*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.*

*Варанкина Г.С., Русаков Д.С., Козик П.С.* Исследование процессов склеивания шпона фенолоформальдегидной смолой с использованием промежуточных продуктов сульфатно-целлюлозного производства // *Системы. Методы. Технологии. 2016. № 2 (30). С. 120–127. DOI: 10.18324/2077-5415-2016-2-120-127.*

*Варфоломеев А.А., Синегибская А.Д., Гоготов А.Ф., Каницкая Л.В., Рохин А.В.* Фенолформальдегидные смолы, модифицированные лигнином. Новые аспекты реакции // *Химия растительного сырья. 2009. №3. С. 11–16.*

*Заварнищина Ю.В.* Карбамидоглиоксальформальдегидные олигомеры для получения малотоксичных древесностружечных плит: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург, 2000. 16 с.

*Кондратьев В.П., Александрова Н.Д., Чубов А.Б., Залипаев А.А.* Совершенствование феноло- и карбамидоформальдегидных клев для производства берёзовой фанеры // *Деревообрабатывающая промышленность. 2003. № 4. С. 2–6.*

*Кондратьев В.П., Кондращенко В.И.* Синтетические клеи для древесных материалов. М.: Научный мир, 2004. 520 с.

*Мойжес Д.М.* Исследование процесса облицовывания древесных материалов модифицированными клеями // *Молодая мысль: наука, технологии, инновации. 2017. С. 122–127.*

*Пазникова С.Н.* Новый модификатор в производстве карбамидоформальдегидных смол и древесностружечных плит // *Лесной журнал. 1997. № 6. С. 117–120.*

*Печковская К.А.* Наполнение резин // *Энциклопедия полимеров. М., 1974. Т. 3.*

*Русаков Д.С.* Модификация фенолоформальдегидной смолы продуктами сульфитно-целлюлозного производства // *Системы. Методы. Технологии. 2016 № 1 (29). С. 113–119. DOI: 10.18324/2077-5415-2016-1-113-119.*

*Русаков Д.С., Варанкина Г.С., Чубинский А.Н.* Модификация феноло- и карбамидоформальдегидных смол побочными продуктами производства целлюлозы // *Клеи. Герметики, Технологии. 2017. № 8. С. 16–21.*

*Русаков Д.С., Чубинский А.Н., Русакова Л.Н., Варанкина Г.С.* Исследование свойств модифицированных фенолоформальдегидных клеев // *Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2018. Вып. 222. С. 155–174. DOI: 10.21266/2079-4304.2018.222.155-174.*

*Соколова Е.Г.* Совершенствование эксплуатационных свойств и технологии фанеры повышенной водостойкости, изготовленной с применением меламинокарбамидоформальдегидных смол // *Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2017. Вып. 221. С. 282–293. DOI: 10.21266/2079-4304.2017.221.282-293.*

Соколова Е.Г. Обоснование режимов склеивания шпона при производстве фанеры, изготовленной с применением меламинокарбаминоформальдедных смол // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2018. Вып. 222. С. 175–187. DOI: 10.21266/2079-4304.2018.222.175-187.

Узрюмов С.А. Способы модификации фенолоформальдегидных смол, применяемых в производстве клееных древесных материалов. Обзор // Клеи. Герметики. Технологии. 2017. № 5. С. 14–19.

Чубинский А.Н., Варанкина Г.С., Русаков Д.С., Денисов С.В. Ускорение процесса склеивания шпона фенолоформальдегидными клеями // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2011. № 194. С. 121–128.

Cheng Xing S.Y. Zhang, James Deng, Siqun Wang. Urea-Formaldehyde-Resin Gel Time As Affected by the pH Value, Solid Content, and Catalyst., Journal of Applied Polymer Science. 2014. P. 35–41. DOI: 10.1002/app.25343.

Chubinsky A., Rusakov D., Varankina G., Brutian K., Fedyaev A. Modification of urea- and phenol-formaldehyde adhesives by natural fillers for the production of plywood // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, Volume 316, IV Scientific-Technical Conference «Forests of Russia: Policy, Industry, Science And Education» 22–24 May 2019, St. Petersburg, Russia, 012023 DOI: 10.1088/1755-1315/316/1/012023.

Gogotov A.F., Varfolomeev A.A., Kanitskaya L.V., Sinegibskaya A.D., Rokhin A.V. On the synthesis and structure of resol phenol-formaldehyde resins // Russian Journal of Applied Chemistry. 2009. T. 82, № 6. С. 1102–1105.

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. Vol. 11, no. 1. P. 33–38. DOI: 10.1134/S1995421218010185.

## References

Varankina G.S., Rusakov D.S. Modifikaciya fenoloformal'degidnoj smoly pobochnymi produktami sul'fatno-cellyuloznogo proizvodstva [Modification of phenol-formaldehyde resin by-products of sulfate-cellulose production]. *Izvestiya Sankt-Peterburgskoj lesotekhnicheskoy akademii*, 2013, no. 204, pp. 130–137. (In Russ.)

Varankina G.S., Chubinskij A.N. Formirovanie nizkotoksichnyh kleenyh drevesnyh materialov (monografiya) [The formation of low toxic glued wood materials (monograph)]. *Himizdat*, SPb., 2014, 148 p. (In Russ.)

Varankina G.S. Analiz effektivnosti snizheniya toksichnosti i sokrashcheniya prodolzhitel'nosti skleivaniya drevesnyh materialov razlichnymi modifikatorami [Analysis of the effectiveness of reducing toxicity and reducing the duration of bonding of wood materials with various modifiers]. *Izvestiya Sankt-Peterburgskoj lesotekhnicheskoy akademii*, 2015, is. 210, pp. 138–148. (In Russ.)

*Varankina G.S., Rusakov D.S., Kozik P.S.* Research of processes of veneer agglutination by phenol-formaldehyde resin with the use of intermediate products of sulfate-cellulose production. *Sistemy. Metody. Tekhnologii*, 2016, no. 2 (30), pp. 120–127. DOI: 10.18324/2077-5415-2016-2-120-127. (In Russ.)

*Varfolomeev A.A., Sinegibskaya A.D., Gogotov A.F., Kanickaya L.V., Rohin A.V.* Fenolformal'degidnye smoly, modifitsirovannye ligninom. *Novye aspekty reakcii* [Phenol-formaldehyde resins modified with lignin. New aspects of the reaction]. *Himiya rastitel'nogo syr'ya*, 2009, no. 3, pp. 11–16. (In Russ.)

*Zavarnicina Yu.V.* Karbamidogliksal'formal'degidnye oligomery dlya polucheniya malotoksichnykh drevesnostruzhechnykh plit [Carbamidoglyoxal formaldehyde oligomers for the production of low toxic particle boards]. *Avtoreferat dis. ... kand. tekhn. nauk. Ekaterinburg*, 2000. 16 p. (In Russ.)

*Kondrat'ev V.P., Aleksandrova N.D., Chubov A.B., Zalipaev A.A.* Sovershenstvovanie fenolo- i karbamidoformal'degidnykh klev dlya proizvodstva beryozovoj fanery [Improving phenolic and urea-formaldehyde nibble for the production of birch plywood]. *Derevoobrabatyvayushchaya promyshlennost'*, 2003, no. 4, pp. 2–6. (In Russ.)

*Kondrat'ev V.P., Kondrashchenko V.I.* Sinteticheskie klei dlya drevesnykh materialov [Synthetic adhesives for wood materials]. *M.: Nauchnyj mir*, 2004. 520 s. (In Russ.)

*Mozhes D.M.* Issledovanie processa oblicovyvaniya drevesnykh materialov modifitsirovannymi kleyami [Investigation of the process of lining wood materials with modified adhesives]. *Bratsk. BrGTU.: Molodaya mysl': nauka, tekhnologii, innovacii*. 2017, pp. 122–127. (In Russ.)

*Paznikova S.N.* Novyj modifikator v proizvodstve karbamidoformal'degidnykh smol i drevesnostruzhechnykh plit [A new modifier in the production of urea-formaldehyde resins and chipboards]. *Lesnoj Zhurnal*, 1997, no. 6, pp. 117–120. (In Russ.)

*Pechkovskaya K.A.* Napolnenie rezin. *Enciklopediya polimerov* [Filling rubber. Encyclopedia of Polymers]. Vol. 3. *M., 1974*. (In Russ.)

*Rusakov D.S.* Modification of phenol-formaldehyde resin by the products of sulfite and pulp production. *Sistemy. Metody. Tekhnologii*, 2016, no. 1 (29), pp. 113–119. DOI: 10.18324/2077-5415-2016-1-113-119. (In Russ.)

*Rusakov D.S., Varankina G.S., Chubinskij A.N.* Modification of phenol- and urea-formaldehyde resins by additive products of cellulose manufacture. *Klei. Germetiki, Tekhnologii*, 2017, no. 8, pp. 16–21. (In Russ.)

*Rusakov D.S., Chubinskij A.N., Rusakova L.N., Varankina G.S.* Investigation of the properties of modified phenol-formaldehyde adhesives. *Izvestia SanktPeterburgskoj Lesotekhniceskoj Akademii*, 2018, is. 222, pp. 155–174. DOI: 10.21266/2079-4304.2018.222.155-174. (In Russ.)

Sokolova E.G. Improvement of operational properties and technology of plywood of increased water resistance, manufactured with the use of melamine-carbamide-formaldehyde resins. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotekhnicheskoy Akademii*, 2017, is. 221, pp. 282–293. DOI: 10.21266/2079-4304.2017.221.282-293. (In Russ.)

Sokolova E.G. The rationale for the modes of bonding veneer in the manufacture of plywood, manufactured with the use of melamine-carbamide-formaldehyde resins. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotekhnicheskoy Akademii*, 2018, is. 222, pp. 175–187. DOI: 10.21266/2079-4304.2018.222.175-187. (In Russ.)

Ugryumov S.A. Modification methods of phenolic-formaldehyde resins used for production of glued timber-based materials. Review. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2017, no. 5, pp. 14–19. (In Russ.)

Chubinskij A.N., Varankina G.S., Rusakov D.S., Denisov S.V. Uskorenie processa skleivaniya shpona fenoloformal'degidnymi kleyami [Accelerating the process of gluing veneers with phenol-formaldehyde adhesives]. *Izvestiya Sankt-Peterburgskoj lesotekhnicheskoy akademii*, 2011, is. 194, pp. 121–128. (In Russ.)

Cheng Xing S.Y. Zhang James Deng, Siqun Wang. Urea-Formaldehyde-Resin Gel Time As Affected by the pH Value, Solid Content, and Catalyst. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, pp. 35–41. DOI 10.1002/app.25343.

Chubinsky A, Rusakov D, Varankina G, Brutian K, Fedyaev A Modification of urea- and phenol-formaldehyde adhesives by natural fillers for the production of plywood. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, Volume 316, IV Scientific-Technical Conference «Forests of Russia: Policy, Industry, Science And Education» 22–24 May 2019, St. Petersburg, Russia, 012023. DOI: 10.1088/1755-1315/316/1/012023.

Gogotov A.F., Varfolomeev A.A., Kanitskaya L.V., Sinigibskaya A.D., Rokhin A.V. On the synthesis and structure of resol phenol-formaldehyde resins. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2009, vol. 82, no. 6, pp. 1102–1105.

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, vol. 11, no. 1, pp. 33–38. DOI: 10.1134/S1995421218010185.

Материал поступил в редакцию 28.04.2020

**Варанкина Г.С., Русаков Д.С., Соколова Е.Г., Чубинский А.Н.** Исследование порошкообразных фенолоформальдегидных смол для изготовления фанеры // *Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии*. 2020. Вып. 231. С. 151–166. DOI: 10.21266/2079-4304.2020.231.151-166

В настоящее время перед отечественным производителем древесных композиционных материалов стоят задачи по увеличению объемов производства, повышению качества и конкурентоспособности, снижению токсичности выпускаемой продукции. Решение этих задач основано на

разработке новых и совершенствовании имеющихся технологий современного производства клеев и композиционных материалов на их основе. Цель исследования – повышение эффективности производства фанеры путём применения клеев на основе порошкообразных термореактивных полимеров поликонденсационного типа. Для достижения поставленной цели в работе необходимо исследовать влияние наполнителя на свойства клеевой композиции и готовой продукции. Исходными компонентами для проведения экспериментов являлись порошковая фенолоформальдегидная смола и аэросил технический. Установлено, что введение аэросила технического в клеящие составы на основе поликонденсационной порошковой фенолоформальдегидной смолы СФЖ-3013 увеличивает прочность фанеры, также с увеличением количества наполнителя уменьшается содержание свободных продуктов в смоле: содержание свободных фенола и формальдегида уменьшается до 0,05 – 0,06% и 0,02 – 0,03% соответственно. Предполагается, что при горячем способе склеивания происходит гелеобразование, частицы аэросила образуют разветвленные цепочки  $\sim\text{Si-O-Si}\sim$ , которые целиком пронизывают объем клея, этот процесс сопровождается связыванием формальдегида в процессе структурирования. Полученные результаты исследований могут быть использованы в работе специалистов деревообрабатывающих производств при управлении технологическими процессами склеивания. Разработанные составы клеевой композиции на основе фенолоформальдегидных смол, модифицированных (наполненных) техническим аэросилом позволяют сократить расход клеевых материалов; повысить прочность и качество склеиваемой продукции; ускорить процесс отверждения связующего; сократить продолжительность склеивания; снизить энергозатраты путем уменьшения времени склеивания; уменьшить себестоимость клея, за счёт замещения основных компонентов наполнителем.

Ключевые слова: шпон, фанера, модификация, фенолоформальдегидная смола, аэросил, технический, клей, прочность фанеры, содержание свободного формальдегида.

**Varankina G.S., Rusakov D.S., Sokolova E.G., Chubinsky A.N.** The study of powdered phenol-formaldehyde resins for the manufacture of plywood. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotekhniceskoj Akademii*, 2020, is. 231, pp. 151–166 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2020.231.151-166

At present, the domestic manufacturer of wood composite materials is faced with tasks to increase production volumes, improve quality and competitiveness, and reduce the toxicity of manufactured products. The solution to these problems is based on the development of new and improvement of existing technologies for the modern production of adhesives and composite materials based on them. The purpose of the study is to increase the efficiency of plywood production by using adhesives based on powdered thermoset polymers of the polycondensation type. To achieve this goal in

the work, it is necessary to study the effect of the filler on the properties of the adhesive composition and finished products. The initial components for the experiments were powder phenol-formaldehyde resin and technical aerosil. It was found that the introduction of technical aerosil in adhesives based on polycondensation powder phenol-formaldehyde resin SFZh-3013 increases the strength of plywood, as the amount of filler increases, the content of free products in the resin decreases: the content of free phenol and formaldehyde decreases to 0.05 – 0.06% and 0.02 – 0.03%, respectively. It is assumed that during the hot bonding method, gel formation occurs, so that aerosil particles form branched chains  $\sim \text{Si-O-Si} \sim$  that completely penetrate the glue volume, this process is accompanied by formaldehyde bonding during structuring. The obtained research results can be used in the work of specialists in woodworking industries in the management of gluing processes. The developed compositions of the adhesive composition based on phenol-formaldehyde resins modified (filled) with technical aerosil allow you to: reduce the consumption of adhesive materials; to increase the strength and quality of glued products; speed up the curing process of the binder; shorten bonding time; reduce energy costs by reducing the bonding time; reduce the cost of glue, due to the replacement of the main components with filler.

**Key words:** veneer, plywood, modification, phenol-formaldehyde resin, technical aerosil, adhesive, plywood strength, free formaldehyde content.

---

**ВАРАНКИНА Галина Степановна** – профессор кафедры технологии материалов, конструкций и сооружений из древесины Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова, доктор технических наук.

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

**VARANKINA Galina S.** – DSc (Technical), Professor of the Department of Materials Technology, designs and constructions of wood, St.Petersburg State Forest Technical University.

194021. Institutskii per. 5. St. Petersburg. Russia. E-mail: varagalina@yandex.ru

**РУСАКОВ Дмитрий Сергеевич** – доцент кафедры технологии материалов, конструкций и сооружений из древесины Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова, кандидат технических наук.

194021, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: dima-ru25@mail.ru

**RUSAKOV Dmitry S.** – PhD (Technical), Associate Professor of the Department of Materials Technology, designs and constructions of wood, St.Petersburg State Forest Technical University.

194021. Institutskii per. 5. St. Petersburg. Russia. E-mail: dima-ru25@mail.ru

**СОКОЛОВА Екатерина Геннадьевна** – доцент кафедры технологии материалов, конструкций и сооружений из древесины Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова, кандидат технических наук.

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

**SOKOLOVA Ekaterina G.** – PhD (Technical), Associate Professor of the Department of Technology of Materials, Structures and Structures from Wood, St.Petersburg State Forest Technical University.

194021. Institutskii per. 5. St. Petersburg. Russia. E-mail: nikitinaek@rambler.ru

**ЧУБИНСКИЙ Анатолий Николаевич** – профессор, заведующий кафедрой технологии материалов, конструкций и сооружений из древесины Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова, доктор технических наук.

194021, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: a.n.chubinsky@gmail.com

**CHUBINSKY Anatoly N.** – DSc (Technical), Technical Head of the Department of materials technology, designs and constructions of wood, St.Petersburg State Forest Technical University, Professor.

194021. Institutskii per. 5. St. Petersburg. Russia. E-mail: a.n.chubinsky@gmail.com