

Д.В. Иванов, П.К. Никифорова, М.Ю. Захаренкова

**СВОЙСТВА КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ,
СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПРИ РАЗНЫХ МОЛЬНЫХ СООТНОШЕНИЯХ
КАРБАМИД : ФОРМАЛЬДЕГИД**

Введение. Одним из основных компонентов древесных плит является синтетическое связующее. Связующее образует матрицу плит, обеспечивает сохранение их формы и способность сопротивляться физическим воздействиям. Такие эксплуатационные характеристики, как водостойкость и токсичность древесных плит, определяются именно видом и свойствами связующего.

В настоящее время наиболее востребованы связующие на основе карбамидоформальдегидных смол (КФС), которые представляют собой водные растворы карбамидоформальдегидных олигомеров (КФ-олигомеров) и остаточных низкомолекулярных соединений, таких как метилольные производные карбамида, свободные карбамид и формальдегид, остатки катализаторов и т. д. Свойства КФС определяются их рецептурой, условиями синтеза и видом используемого химического сырья.

Наибольшее распространение в производстве КФС получили безметанольные источники формальдегида, такие как карбамидоформальдегидный концентрат и концентрированный формалин. Классической считается схема синтеза КФС в условиях с переменным pH. Согласно этой схеме на первом этапе синтеза проводят выдержку реакционной смеси в щелочной среде при мольном соотношении карбамид : формальдегид (К : Ф) 1 : 1,9–4,0, на втором этапе проводят поликонденсацию полученных метилольных производных карбамида в кислой среде, на третьей стадии величину pH смеси поднимают до слабощелочных значений и вводят в реакционную смесь дополнительный карбамид, обеспечивая конечное мольное соотношение К : Ф. Как правило, в зависимости от конечного мольного соотношения выделяют мало-, средне- и высокомолекулярные КФС (К : Ф = 1 : <1,1; 1 : 1,1–1,2 и 1 : >1,2 соответственно).

Цель работы – установить влияние мольного соотношения К : Ф на строение компонентов КФС, свойства смол и изготовленных с их использованием древесностружечных плит (ДСтП).

Экспериментальная часть. Для синтеза КФС использовали параформ марки С (ТУ-6-09-141-03–89), карбамид технический марки А

(ГОСТ 2081–2010), гидроксид натрия ЧДА (ГОСТ 4328–77) в виде водного раствора концентрацией 40%, сульфат аммония ЧДА (ГОСТ 3769–78) в виде водного раствора концентрацией 20%, дистиллированную воду.

Синтез вели в трёхгорлой колбе, снабжённой механической мешалкой, термометром и обратным холодильником. Нагрев реакционной смеси вели с использованием водяной бани. В колбу загружали дистиллированную воду, после чего водным раствором гидроксида натрия pH доводили до 8,5–9,0. Полученный раствор нагревали до 70–75 °С и в течение 25 мин загружали параформ, в ходе растворения которого величина pH смеси падала до 8,0–8,5.

После растворения параформа температуру смеси поднимали до 75–80 °С и загружали основной карбамид; за счёт тепла экзотермической реакции температура смеси поднималась до 88–92 °С. Реакционную смесь выдерживали 30 мин, после чего водным раствором сульфата аммония величину pH опускали до 4,5–5,0. В слабокислой среде реакционную смесь выдерживали при 88–92 °С до тех пор, пока проба смеси не образовывала хлопья при смешивании с холодной водой. Далее величину pH поднимали до 8,0–8,5, температуру смеси снижали до 65–70 °С и загружали дополнительный карбамид. Реакционную смесь выдерживали 30 мин, после чего готовую смолу охлаждали до температуры 25–28 °С и сливали в приёмную ёмкость.

Рецептуры синтезированных смол представлены в табл. 1. В ходе работы варьировали только количество дополнительного карбамида, вводимого на третьей стадии синтеза. Таким образом меняли конечное мольное соотношение К : Ф, начальное соотношение не менялось и составляло 1 : 2.

При анализе КФС определяли массовую долю сухого остатка высушиванием, условную вязкость с использованием вискозиметра ВЗ-4, концентрацию водородных ионов (pH) с использованием прибора pH-410, продолжительность желатинизации при 100 °С (всё по ГОСТ 14231–88), массовые доли свободного формальдегида и метилольных групп по методикам, описанным в пособии [Кастерина, Калинина, 1963].

Готовую КФС изучали с помощью спектров ЯМР ^{13}C ; в качестве растворителей при подготовке образцов к получению спектров использовали диметилсульфоксид. 300 мкл смолы смешивали с 150 мкл растворителя. Использовали спектрометр «Bruker» при частоте 100 МГц, проводили 1024 измерения в течение 1 ч.

Отверждённые образцы КФС исследовали с помощью ИК-спектроскопии. Для этого 5 г смолы переносили в стеклянный бюкс и подвергали термообработке в термостате при 110 °С в течение 2,5 мин (таким образом воспроизводили температуру внутреннего слоя в ходе горячего прессования ДСтП). Полученный карбаминоформальдегидный полимер (КФ-полимер)

измельчали и отбирали порошок, прошедший через сито с диаметром ячеек 0,5 мм и оставшийся на поддоне. ИК-спектры получали на спектрометре марки ФСМ-1201, спектральный диапазон которого составляет 400...7800 см^{-1} ; спектральное разрешение – 1,0 см^{-1} .

Таблица 1

Рецептура синтезированных карбамидоформальдегидных смол

Recipe of the investigated UF resins

Показатель	Значение показателя					
Обозначение смолы	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5
Мольное соотношение К : Ф	1 : 1,0	1 : 1,1	1 : 1,2	1 : 1,3	1 : 1,4	1 : 1,5
Рецептура, масс. ч.:						
карбамид основной	100	100	100	100	100	100
формальдегид	99,98	99,98	99,98	99,98	99,98	99,98
карбамид дополнительный	100	81,82	66,67	53,82	42,86	33,33
сульфат аммония	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
гидроксид натрия	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
вода	115,14	108,07	102,17	97,19	92,92	89,21

Изготавливали однослойные ДСтП размером 200×200×10 мм расчётной плотностью 650 кг/м^3 . Температура греющих плит пресса составляла 220 °С, давление прессования 2,8 МПа, удельная продолжительность прессования 0,15 мин/мм толщины готовой плиты. Использовали игольчатую березовую стружку с абсолютной влажностью 2%. Массовая доля абс. сух. смолы в связующем составляла 55%. В качестве отвердителя использовали водный раствор сульфата аммония концентрацией 20%; содержание абс. сух. сульфата аммония в связующем составляло 1% относительно абс. сух. смолы. Осмоление стружки проводили путём пневматического распыления связующего. Расход абс. сух. смолы составлял 12% от массы абс. сух. стружки.

В ходе испытаний ДСтП определяли плотность, разбухание и водопоглощение в холодной воде за 24 ч (всё по ГОСТ 10634–88), прочность при изгибе (ГОСТ 10635–88), прочность при растяжении перпендикулярно к пласти плиты (ГОСТ 10636–2018), содержание формальдегида модифицированным баночным методом [Васильев, 2024].

Результаты исследования. Физико-химические показатели полученных КФС приведены в табл. 2. Все синтезированные смолы имеют сопоставимую массовую долю сухого остатка и величину pH. Смола 1,2 (моль-

ное соотношение $K : \Phi = 1 : 1,2$) по всем показателям соответствует требованиям, предъявляемым к КФС марки КФ-МТ-15 согласно ТУ 6-06-12–88. Увеличение количества дополнительного карбамида в рецептуре смолы приводит к снижению условной вязкости КФС и содержания метилольных групп, а также к увеличению продолжительности желатинизации. При снижении количества дополнительного карбамида относительно значения, принятого для смолы 1,2, условная вязкость КФС и содержание метилольных групп увеличиваются, продолжительность желатинизации смолы снижается.

Таблица 2

**Физико-химические свойства синтезированных
карбамидоформальдегидных смол**

Properties of the investigated UF resins

Наименование показателя	Мольное соотношение $K : \Phi$					
	1 : 1,0	1 : 1,1	1 : 1,2	1 : 1,3	1 : 1,4	1 : 1,5
$C, \%$	66,5	66,5	65,9	66,6	67,7	66,5
$\eta_{\text{усл}}, \text{с}$	25	32	51	57	54	98
pH	8,0	7,9	8,0	8,1	7,9	8,0
$\tau_{\text{отв}}, \text{с}$	72	63	54	51	37	41
$C_{\text{с.ф}}, \%$	0,07	0,09	0,10	0,11	0,22	0,34
$C_{\text{м.г}}, \%$	13,8	15,1	17,6	17,8	19,3	19,5

Обозначения: C – массовая доля сухого остатка; $\eta_{\text{усл}}$ – условная вязкость; $\tau_{\text{отв}}$ – продолжительность желатинизации при 100 °С; $C_{\text{с.ф}}$ – содержание свободного формальдегида; $C_{\text{м.г}}$ – содержание метилольных групп

Ожидается, смолы, синтезированные при высоком мольном соотношении $K : \Phi$, отличаются повышенной реакционной способностью (низким временем желатинизации), что может быть связано со сравнительно высоким содержанием свободного формальдегида и метилольных групп. Свободный формальдегид вступает в реакцию с солями аммония с образованием кислоты, являющейся катализатором поликонденсации [Эльберт, 1984], в то время как метилольные группы являются основными реакционными центрами КФ-олигомеров, обеспечивающими формирование сетчатого полимера в ходе отверждения смолы.

На спектрах ЯМР ^{13}C всех синтезированных смол (рис. 1) отсутствуют сигналы, характерные для метанола (CH_3OH) и продуктов его взаимодей-

ствия с формальдегидом и метилольными группами. По всей видимости, в ходе синтеза формальдегид не превращается в метанол по реакции Каницаро-Тищенко [Огородников, 1984] либо метанол образуется в незначительных количествах, не позволяющих обнаружить его методом спектроскопии ЯМР ^{13}C . Исходного метанола реакционная смесь не содержала, так как для синтеза было использовано безметанольное сырьё.

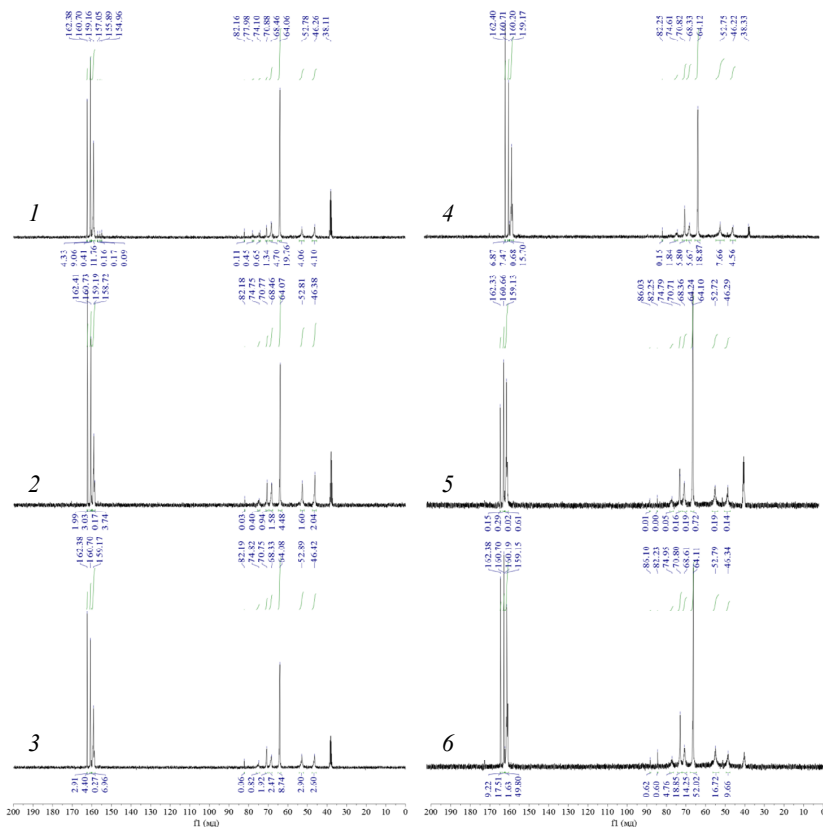


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{13}C карбамидоформальдегидных смол, синтезированных при мольном соотношении карбамид : формальдегид:

1 – 1 : 1,0; 2 – 1 : 1,1; 3 – 1 : 1,2; 4 – 1 : 1,3; 5 – 1 : 1,4; 6 – 1 : 1,5 (1000 МГц, ДМСО)

Fig. 1. ^{13}C NMR spectra of UF resins with F/U molar ratio of 1 – 1.0; 2 – 1.1; 3 – 1.2; 4 – 1.3; 5 – 1.4; 6 – 1.5 (1000 MHz, DMSO)

На спектрах смолы 1,0 не наблюдаются сигналы, характерные для свободного формальдегида. Начиная с мольного соотношения К : Ф, равного 1 : 1,1, на спектрах появляются сигналы в области 84...85 м.д., характерные для метандиола (НО–СН₂–ОН). На спектрах смол 1,4 и 1,5 появляются сигналы в области 86–87 м.д., характерные для параформальдегида.

Результаты количественного анализа синтезированных смол, выполненного методом спектроскопии ЯМР ¹³С, приведены в табл. 3 и 4. С увеличением количества дополнительного карбамида, вводимого на третьей стадии синтеза, в КФС снижается содержание метилольных групп и свободного формальдегида, что согласуется с результатами химического анализа изучаемых смол (табл. 1).

Таблица 3

Характеристика спектров ЯМР карбамидоформальдегидных смол, синтезированных при мольном соотношении карбамид : формальдегид, равном 1 : 1,0–1,2

¹³C NMR assignments and their quantitative analysis results of UF resins with F/U molar ratio of 1.0, 1.1 and 1.2

Структура	Химический сдвиг, м.д	Мольное соотношение К : Ф		
		1 : 1,0	1 : 1,1	1 : 1,2
Метиленовый углерод	–	100	100	100
Метиленовые связи	–	34,47	32,88	28,19
–NH– <u>С</u> H ₂ –NH– (тип I)	46–48	19,22	18,43	13,33
–NH– <u>С</u> H ₂ –N= (тип II)	53–55	15,25	14,45	14,86
Диметиленэфирные связи	–	16,52	17,89	16,86
–NH– <u>С</u> H ₂ –O– <u>С</u> H ₂ –NH– (тип I)	68–70	12,79	14,27	12,66
–NH– <u>С</u> H ₂ –O– <u>С</u> H ₂ –N= (тип II)	75–77	3,73	3,61	4,20
Метилольные группы	–	49,01	48,96	54,64
–NH– <u>С</u> H ₂ OH (тип I)	64–66	41,38	40,47	44,80
=NH– <u>С</u> H ₂ OH (тип II)	71–72	7,36	8,49	9,84
Свободный формальдегид	83–95	–	0,27	0,31
Карбонильный углерод	–	100	100	100
уроновая структура	158–159	0,36	–	–
–NH–C(O)–NH–	159–161	37,51	41,88	47,87
H ₂ N–C(O)–NH–	161–162	35,38	35,83	32,12
H ₂ N–C(O)–NH ₂	163–164	26,68	22,28	20,01

Таблица 4

**Характеристика спектров ЯМР карбамидоформальдегидных смол,
синтезированных при мольном соотношении карбамид : формальдегид,
равном 1 : 1,3–1,5**

**^{13}C NMR assignments and their quantitative analysis results of UF resins
with F/U molar ratio of 1.3, 1.4 and 1.5**

Структура	Химический сдвиг, м.д	Мольное соотношение К : Ф		
		1 : 1,3	1 : 1,4	1 : 1,5
Метиленовый углерод	–	100	100	100
Метиленовые связи	–	27,55	22,60	22,45
–NH– <u>CH</u> ₂ –NH– (тип I)	46–48	10,28	9,59	8,22
–NH– <u>CH</u> ₂ –N= (тип II)	53–55	17,27	13,01	14,23
Диметиленэфирные связи	–	16,48	16,44	16,18
–NH– <u>CH</u> ₂ –O– <u>CH</u> ₂ –NH– (тип I)	68–70	12,78	13,01	12,13
–NH– <u>CH</u> ₂ –O– <u>CH</u> ₂ –N= (тип II)	75–77	3,70	3,42	4,05
Метилольные группы	–	55,63	60,27	60,33
–NH– <u>CH</u> ₂ OH (тип I)	64–66	42,55	49,32	44,28
=NH– <u>CH</u> ₂ OH (тип II)	71–72	13,08	10,96	16,05
Свободный формальдегид	83–95	0,34	0,74	1,04
Карбонильный углерод	–	100	100	100
–NH–C(O)–NH–	159–161	51,11	57,01	63,72
H ₂ N–C(O)–NH–	161–162	26,53	28,97	24,49
H ₂ N–C(O)–NH ₂	163–164	22,36	14,02	11,80

Увеличение количества дополнительного карбамида в реакционной смеси приводит к значительному снижению в готовых смолах доли ядер ^{13}C структур (–NH–C(O)–NH–), увеличению содержания остаточного карбамида и структур (–NH–C(O)–NH₂). Содержание метиленовых и диметиленэфирных связей при этом снижается. Вероятно, при высоком мольном соотношении К : Ф дополнительный карбамид реагирует преимущественно со свободным формальдегидом. При низком мольном соотношении в реакционной смеси создаётся избыток активных аминогрупп, для нейтрализации которых имеющегося количества свободного формальдегида недостаточно. Увеличение содержания метиленовых и диметиленэфирных связей, в таком случае, можно объяснить взаимодействием дополнительного карбамида с метилольными группами КФ-олигомеров и метилолкарбамидов.

Известно [Вирпша, Бжезинский, 1973], что метилольные группы взаимодействуют с аминокетонами, главным образом, в присутствии кислот. В щелочной среде образование метиленовых связей также возможно, однако для этого требуется избыток карбамида (мольное соотношение $K : \Phi = 1 : 1,0$) и жёсткие условия реакции. В работе [Li et al., 2015] получали содержащие метиленовые связи КФ-олигомеры в щелочной среде (рН 8,0–9,5) при температуре реакционной смеси от 80 °С. Авторы использовали в качестве источника формальдегида формалин концентрацией 37% с содержанием метанола 8%; возможно, в безметанольной среде поликонденсация будет идти и в сравнительно мягких условиях.

Рост общего содержания метиленовых связей в КФС при увеличении количества дополнительного карбамида сопровождается изменением соотношения метиленовых связей I и II типов. Так, в смоле 1,0 на 1 метиленовую связь II типа приходится 1,3 связи I типа, а в смолах 1,1, 1,2, 1,3, 1,4 и 1,5 – 1,3, 0,9, 0,6, 0,6 и 0,6 связей соответственно. Таким образом, КФ-олигомеры, синтезированные при высоком конечном мольном соотношении $K : \Phi$, обладают большим количеством ответвлений от основной цепи, что согласуется с существующими представлениями о строении КФС [Романов, 2016; Rammon et al., 1986]. Согласно данным, приведённым в работе [Mejdell, Schjønby, 2004], с ростом количества разветвлений в КФ-олигомерах увеличивается вязкость смол, что хорошо согласуется с результатами определения физико-химических показателей изучаемых КФС (табл. 2).

Помимо уменьшения содержания метиленовых связей II типа, при увеличении количества дополнительного карбамида в реакционной смеси в готовых смолах снижается доля ядер ^{13}C , относящихся к метилольным группам II типа. Авторы работы [Wang et al., 2018] считают, что из-за большей активности первичных аминокетонных групп по сравнению со вторичными аминокетонами метилольная группа II типа может переходить от КФ-олигомеров к карбамиду с образованием монометилкарбамида. Таким образом, КФ-олигомеры маломольных КФС имеют преимущественно линейное строение и содержат значительно меньше метилольных групп, способных образовывать поперечные связи (сшивки) при отверждении.

ИК-спектры отверждённых КФС (рис. 2) в основном отличаются сигналами в областях 2960, 1560 и 1437 см^{-1} . Полоса поглощения в области 2960 см^{-1} характерна для валентных колебаний связи C–H метиленовых групп, которые могут относиться к метоксильным [Плотникова, Плотников, 2013; Dorieh et al., 2018] или метилольным [Christjanson et al., 2009; Aizat et al., 2019] группам, а также к диметиленэфирным и метиленовым связям [Li et al., 2021]. Полоса поглощения 1560 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям связи N–H вторичных амидов (полоса амид II), которые относятся к структурам $(-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-)$ полимера. Полоса погло-

щения в области 1437 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям связи С–Н, которые могут относиться к метоксильным [Dorieh et al., 2018] и метилольным [Dorieh et al., 2018; Aizat et al., 2019] группам, а также к метиленовым [Dorieh et al., 2018; Xu et al., 2021] связям.

На спектре отверждённой смолы 1,0 (К : Ф = 1 : 1,0) наблюдается наличие сильной полосы в области 1560 см^{-1} , что говорит об относительно высоком содержании в КФ-полимере структур, которые могут относиться к остаточным метилолкарбамидам или фрагментам полимера, не содержащим поперечных связей (линейным фрагментам). В спектрах отверждённых смол 1,1, 1,2, 1,3, 1,4 и 1,5 полоса поглощения в области 1560 см^{-1} становится менее отчётливой; возможно, полимеры смол, синтезированных при среднем и высоком мольном соотношении К : Ф, имеют более густую сетчатую структуру или не содержат остаточных метилолкарбамидов. Аминогруппы КФ-полимеров, в таком случае, относятся к третичным амидам вида ($>\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}<$), т. е. большинство атомов азота в полимере средне- и высокомолярных смол связано с двумя атомами углерода метиленовых групп.

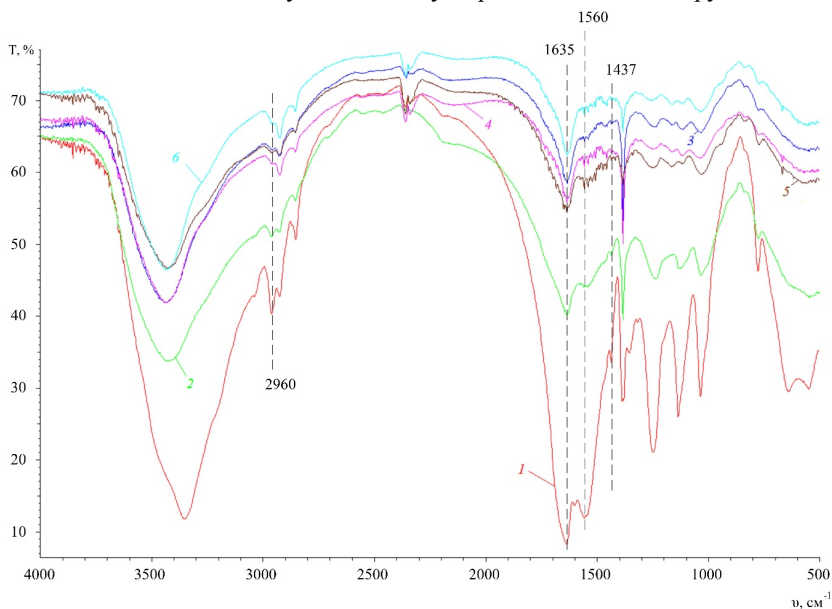


Рис. 2. ИК-спектры отверждённых карбамидоформальдегидных смол, синтезированных при мольном соотношении карбамид : формальдегид: 1 – 1 : 1,0; 2 – 1 : 1,1; 3 – 1 : 1,2; 4 – 1 : 1,3; 5 – 1 : 1,4; 6 – 1 : 1,5

Fig. 2. FTIR spectra of cured UF resins with F/U molar ratio of 1 – 1.0; 2 – 1.1; 3 – 1.2; 4 – 1.3; 5 – 1.4; 6 – 1.5

По мере увеличения количества дополнительного карбамида при синтезе смол на спектрах отверждённых образцов становятся менее отчётливы полосы поглощения в областях 2960 и 1437 см^{-1} , что может быть связано с меньшим содержанием в полимерах средне- и высокомолярных смол остаточных метилольных групп, метоксильных групп или так называемых линейных метиленовых связей, относящихся к структурам $(-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-)$.

Поскольку в синтезированных КФС метанола и его производных обнаружено не было (рис. 1), образование метоксильных групп в ходе отверждения смол маловероятно. Сравнительно низкое содержание остаточных метилольных групп может свидетельствовать о более глубоком отверждении смол 1,1, 1,2, 1,3, 1,4 и 1,5 по сравнению со смолой 1,0; сравнительно низкое содержание линейных метиленовых связей в отверждённых средне- и высокомолярных смолах может свидетельствовать о большем количестве в полимерах смол 1,1, 1,2, 1,3, 1,4 и 1,5 структур третичных амидов, т. е. о более густой сетчатой структуре. В пользу последнего предположения (более густая сетчатая структура полимеров средне- и высокомолярных смол) также свидетельствует снижение в ИК-спектрах отверждённых смол 1,1, 1,2, 1,3, 1,4 и 1,5 интенсивности сигнала в области 1560 см^{-1} .

Поскольку КФ-олигомеры маломольных КФС имеют преимущественно линейное строение и содержат сравнительно мало метилольных групп II типа, во время отверждения смолы образуется сетчатая структура с незначительным количеством поперечных метиленовых связей. Так, в работах [Park, Jeong, 2011; Li et al., 2021] методом рентгеноструктурного анализа установлено, что отверждённые маломольные смолы представляют собой полимеры с высоким содержанием кристаллической фазы, в которой сшивки между исходными КФ-олигомерами образованы не химическими, а водородными связями. Поскольку водородные связи легко разрушаются под действием воды, их наличие может быть причиной низкой водостойкости материалов, изготовленных из маломольных КФС. Однако авторы работы [Park, Jeong, 2011] показывают, что потеря массы у полимеров маломольных смол при воздействии на них воды меньше, чем у полимеров высокомолярных смол. Тем не менее, потеря массы не означает разрушение полимера; авторы работы [Wang et al., 2018] предполагают, что при выдержке в воде отверждённых КФС гидролизуются остаточные метилольные группы, при этом сетчатая структура полимера сохраняется. Таким образом, водостойкость отверждённых КФС в большей степени определяется количеством поперечных метиленовых связей, чем содержанием кристаллической фазы.

Результаты определения физико-механических показателей ДСтП подтвердили низкую водостойкость плит, изготовленных с использованием маломольных КФС (табл. 5); полученные данные согласуются с результатами схожих работ [Вьюнков, Васильев, 2019; Corrêa et al., 2024]. Поскольку при изготовлении ДСтП не использовали гидрофобные добавки, разбухание и водопоглощение плит определялись только водостойкостью связующего.

Таблица 5

Физико-механические показатели древесностружечных плит**Properties of particleboard**

Наименование показателя	Мольное соотношение карбамид : формальдегид					
	1 : 1,0	1 : 1,1	1 : 1,2	1 : 1,3	1 : 1,4	1 : 1,5
ρ , кг/м ³	628	644	640	645	658	645
$\sigma_{\text{изг}}$, МПа	12,9	15,0	21,6	26,4	26,0	27,0
$\sigma_{\perp}$, МПа	0,08	0,10	0,36	0,29	0,35	0,40
ΔS за 24 ч, %	73	55	44	33	30	26
ΔW за 24 ч, %	157	145	121	101	98	102
$E_{\text{ф}}$, мг/100 г	7,6	11,8	18,4	34,4	48,2	73,1
Показатели, приведённые к плотности 650 кг/м ³						
$\sigma_{\text{изг}}$, МПа	14,4	15,5	22,5	26,9	25,2	28,2
$\sigma_{\perp}$, МПа	0,10	0,13	0,39	0,29	0,38	0,43
ΔS за 24 ч, %	76	59	45	34	31	28

Обозначения: ρ – плотность; $\sigma_{\text{изг}}$ – предел прочности при изгибе; $\sigma_{\perp}$ – предел прочности при растяжении перпендикулярно к пласти; ΔS – разбухание по толщине; ΔW – водопоглощение; $E_{\text{ф}}$ – содержание формальдегида

Результаты определения физико-механических показателей ДСтП подтверждают меньшую реакционную способность маломольных смол. Предел прочности при растяжении перпендикулярно к пласти у плит на основе смолы 1,0 падает по сравнению с плитами на основе смолы 1,5 в 4,3 раза, что косвенно свидетельствует о недостаточном отверждении связующего во внутреннем слое. При этом прочность при изгибе у плит со смолой 1,0 только в 2 раза меньше, чем у плит со смолой 1,5. Высокая температура наружных слоёв во время горячего прессования ДСтП (180–220 °С) позволяет компенсировать низкую реакционную способность мало-

мольных смол, однако они по-прежнему значительно уступают смолам со средним и высоким мольным соотношением $K : \Phi$ по способности обеспечивать высокую прочность. Возможно, при высокой температуре горячего прессования имеет место деструкция отверждённых маломольных КФС, так как известно, что термостойкость сетчатых полимеров, так же как и водостойкость, зависит от числа поперечных связей [Николаев, 1966].

Все изготовленные ДСтП отличаются высоким содержанием формальдегида. Даже плиты на основе смолы 1,0 соответствуют только классу эмиссии E1 согласно ГОСТ 10632–2014 (не более 8 мг/100 г абс. сух. плиты). Так как содержание свободного формальдегида в смоле 1,0 низкое (табл. 2), основным источником формальдегида в ДСтП, скорее всего, являются диметиленэфирные связи, которые в ходе горячего прессования плит превращаются в метиленовые с образованием формальдегида.

Средне- и высокомолярные смолы содержат сопоставимое количество диметиленэфирных связей по сравнению со смолой 1,0. Высокомолярные смолы отличаются высоким содержанием свободного формальдегида, однако в смоле 1,5 по сравнению со смолой 1,0 свободного формальдегида больше в 4,9 раза, в то время как в плите на основе смолы 1,5 по сравнению с плитой на основе смолы 1,0 содержание формальдегида больше почти в 10 раз. Возможно, значительную роль играет низкое содержание остаточного карбамида в высокомолярных смолах, так как карбамид в ходе отверждения может выполнять функцию акцептора формальдегида, т.е. взаимодействовать со свободным и поликонденсационным формальдегидом.

Выводы

1. Структура компонентов карбамидоформальдегидных смол (КФС) значительно отличается в зависимости от конечного мольного соотношения карбамид : формальдегид. Маломольные смолы ($K : \Phi = 1 : <1,1$) состоят преимущественно из линейных карбамидоформальдегидных олигомеров (КФ-олигомеров), отличающихся сравнительно низким содержанием метилольных групп II типа. При увеличении мольного соотношения $K : \Phi$ растёт количество ответвлений от основной цепи КФ-олигомеров и увеличивается содержание метилольных групп, главным образом II типа.

2. При отверждении маломольных КФС образуются полимеры, содержащие незначительное количество поперечных метиленовых связей, что негативно сказывается на водостойкости древесностружечных плит (ДСтП), изготовленных с их использованием. Средне- и высокомолярные смолы (мольное соотношение $K : \Phi = 1 : 1,1\text{--}1,2$ и $1 : >1,2$) при отверждении образуют густую сетчатую структуру и обеспечивают сравнительно высокие физико-механические показатели ДСтП.

3. При увеличении мольного соотношения К : Ф при синтезе КФС в готовых смолах растёт содержание свободного формальдегида и метильных групп, снижается содержание свободного карбамида. Плиты, изготовленные с использованием высокомолекулярных смол, отличаются высоким содержанием формальдегида (более 30 мг/100 г абс. сух. плиты).

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

Васильев В.В. Экспресс-метод определения содержания формальдегида в древесных плитах // Бюллетень Ассоциации ЛЕСТЕХ. 2024. № 3(17). С. 32–35. URL: <https://alestech.ru/bulletin/article/185> (дата обращения: 01.09.2024).

Виршиа З., Бжезинский Я. Аминопласты: пер. с польского И.В. Холодовой. М.: Химия, 1973. 344 с.

Вьюнков С.Н., Васильев В.В. Карбамидоформальдегидные смолы с мольным соотношением формальдегида к карбамиду менее единицы // Древесные плиты: теория и практика : 22-я Междунар. науч.-практ. конф. / под ред. А.А. Леоновича. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2019. С. 97–101. EDN: FBUOFR

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.

Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. Издание 2-е, исправленное и дополненное. М.: Темплан, 1966. 768 с.

Огородников С.К. Формальдегид. Л.: Химия, 1984. 280 с.

Плотникова Г.П., Плотников Н.П. Модификация связующего для использования некондиционного сырья в производстве древесностружечных плит // Системы. Методы. Технологии. 2013. № 2(18). С. 142–146. EDN: RTJHIJ.

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

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

Aizat A.G., Paiman B., Lee H.S., Zaidon A. Physico-mechanical properties and formaldehyde emission of rubberwood particleboard made with UF resin admixed with ammonium and aluminum-based hardeners // Pertanika J. Sci. & Technol. 2019. Vol. 27(1). P. 473–488.

Christjanson P., Pehk T., Simer K. Structure formation in urea-formaldehyde resin synthesis // Proc. Estonian Acad. Sci. 2009. Vol. 55. P. 212–225. DOI: 10.3176/chem.2006.4.04.

Corrêa C.A., Cunha A.B. da, Rios P.D., Teixeira M.Z., Liz G.C. de. The impact of altering the molar ratio on formaldehyde content and the physical and mechanical properties of MDF panels // J. Adhes. Sci. Technol. 2024. P. 1–19. DOI: 10.1080/01694243.2024.2402829.

Dorieh A., Mahmoodi N., Mamaghani M., Pizzi A., Mohammadi Zeydi M. Comparison of the properties of urea-formaldehyde resins by the use of formalin or urea formaldehyde condensates // *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2018. P. 1–15. DOI: 10.1080/01694243.2018.192780.

Li J., Zhang Y. Morphology and Crystallinity of Urea-Formaldehyde Resin Adhesives with Different Molar Ratios // *Polymers*. 2021. Vol. 13 (5), no. 673. DOI: 10.3390/polym13050673.

Li T., Guo X., Liang J., Wang H., Xie X., Du G. Competitive formation of the methylene and methylene ether bridges in the urea–formaldehyde reaction in alkaline solution: a combined experimental and theoretical study // *Wood Science and Technology*. 2015. Vol. 49(3). P. 475–493. DOI: 10.1007/s00226-015-0711-2.

Mejdell T., Schjønby H.K. Simulation model for urea-formaldehyde reactors // *Macromol. Symp.* 2004. Vol. 206. P. 241–54. DOI: 10.1002/masy.200450219.

Park B.D., Jeong H.W. Hydrolytic stability and crystallinity of cured urea-formaldehyde resin adhesives with different formaldehyde/urea mole ratios // *Int. J. Adhes. Adhes.* 2011. Vol. 31. P. 524–529. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2011.05.001.

Rammon R.M., Johns W.E., Magnuson J., Dunker A. K. The Chemical Structure of UF Resins // *The Journal of Adhesion*. 1986. Vol. 19(2). P. 115–135. DOI: 10.1080/00218468608071217.

Wang H., Cao M., Li T., Yang L., Duan Z., Zhou X., Du G. Characterization of the Low Molar Ratio Urea–Formaldehyde Resin with ^{13}C NMR and ESI–MS: Negative Effects of the Post-Added Urea on the Urea–Formaldehyde Polymers // *Polymers*. 2018. Vol. 10(6), no. 602. DOI: 10.3390/polym10060602.

Xu G., Liang J., Zhang B., Wu Z., Lei H., Du G. Performance and structures of urea-formaldehyde resins prepared with different formaldehyde solutions // *Wood Science and Technology*. 2021. Vol. 55. P. 1419–1437. DOI: 10.1007/s00226-021-01280-y

References

Aizat A.G., Paiman B., Lee H.S., Zaidon A. Physico-mechanical properties and formaldehyde emission of rubberwood particleboard made with UF resin admixed with ammonium and aluminum-based hardeners. *Pertanika J. Sci. & Technol.*, 2019, vol. 27(1), pp. 473–488.

Christjanson P., Pekk T., Simer K. Structure formation in urea-formaldehyde resin synthesis. *Proc. Estonian Acad. Sci.*, 2009, vol. 55, pp. 212–225. DOI: 10.3176/chem.2006.4.04.

Corrêa C.A., Cunha A.B. da, Rios P.D., Teixeira M.Z., Liz G.C. de. The impact of altering the molar ratio on formaldehyde content and the physical and mechanical properties of MDF panels. *J. Adhes. Sci. Technol.*, 2024, pp. 1–19. DOI: 10.1080/01694243.2024.2402829.

Dorieh A., Mahmoodi N., Mamaghani M., Pizzi A., Mohammadi Zeydi M. Comparison of the properties of urea-formaldehyde resins by the use of formalin or

urea formaldehyde condensates. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2018, pp. 1–15. DOI: 10.1080/01694243.2018.1492780

El'bert A.A. Chemical Technology of Particle Boards. M.: Lesn. prom-st'. 1984. 224 p. (In Russ.)

Kasterina T.N., Kalinina L.S. Chemical methods for studying synthetic resins and plastics. M.: State Scientific and Technical Publishing House of Chemical Literature, 1963. 288 p. (In Russ.)

Li J., Zhang Y. Morphology and Crystallinity of Urea-Formaldehyde Resin Adhesives with Different Molar Ratios. *Polymers*, 2021, vol. 13 (5), no. 673. DOI: 10.3390/polym13050673

Li T., Guo X., Liang J., Wang H., Xie X., Du G. Competitive formation of the methylene and methylene ether bridges in the urea–formaldehyde reaction in alkaline solution: a combined experimental and theoretical study. *Wood Science and Technology*, 2015, vol. 49(3), pp. 475–493. DOI: 10.1007/s00226-015-0711-2.

Mejdell T., Schjønshy H.K. Simulation model for urea-formaldehyde reactors. *Macromol. Symp.*, 2004, vol. 206, pp. 241–254. DOI: 10.1002/masy.200450219.

Nikolaev A.F. Synthetic polymers and plastics based on them. 2nd edition, corrected and supplemented. M.: Templan, 1966. 768 p. (In Russ.)

Ogorodnikov S.K. Formaldehyde. L.: Chemistry, 1984. 280 p. (In Russ.)

Park B.D., Jeong H.W. Hydrolytic stability and crystallinity of cured urea-formaldehyde resin adhesives with different formaldehyde/urea mole ratios. *Int. J. Adhes.*, 2011, vol. 31, pp. 524–529. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2011.05.001.

Plotnikova G.P., Plotnikov N.P. Modification of binder to use off-grade raw materials in chipboard production. *Systems Methods Technologies*, 2013, vol. 2(18), pp. 142–146. EDN: RTJHIJ. (In Russ.)

Rammon R.M., Johns W.E., Magnuson J., Dunker A.K. The Chemical Structure of UF Resins. *The Journal of Adhesion*, 1986, vol. 19(2), pp. 115–135. DOI: 10.1080/00218468608071217.

Romanov N.M. Chemistry of urea and melamine-formaldehyde resins. M.: Advanced Solutions LLC, 2016. 528 p. (In Russ.)

Vasiliev V.V. Rapid method for determining formaldehyde content in wood boards. *Bulletin of the LESTECH Association*, 2024, vol. 3(17), pp. 32–35. URL: <https://alestech.ru/bulletin/article/185> (accessed January 09, 2024). (In Russ.)

Vyunkov S.N., Vasiliev V.V. Urea-formaldehyde resins with a molar ratio of formaldehyde to urea less than one. *Wood boards: theory and practice* / Ed. A.A. Leonovich: 22nd Int. scientific-practical. Conf. SPb.: Publishing House of the Polytechnic University, 2019, pp. 97–101. EDN: FBUOFR. (In Russ.)

Wang H., Cao M., Li T., Yang L., Duan Z., Zhou X., Du G. Characterization of the Low Molar Ratio Urea–Formaldehyde Resin with ^{13}C NMR and ESI–MS: Negative Effects of the Post-Added Urea on the Urea–Formaldehyde Polymers. *Polymers*, 2018, vol. 10(6), no. 602. DOI: 10.3390/polym10060602.

Wirpsza Z., Brzezinski J. Aminoplastics: trans. from Polish by I.V. Kholodova. М.: Chemistry, 1973. 344 p. (In Russ.)

Xu G., Liang J., Zhang B., Wu Z., Lei H., Du G. Performance and structures of urea-formaldehyde resins prepared with different formaldehyde solutions. *Wood Science and Technology*, 2021, vol. 55, pp. 1419–1437. DOI: 10.1007/s00226-021-01280-y.

Материал поступил в редакцию 20.01.2024

Иванов Д.В., Никифорова П.К., Захаренкова М.Ю. Свойства карбамидоформальдегидных смол, синтезированных при разных мольных соотношениях карбамид : формальдегид // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2024. Вып. 251. С. 381–398. DOI: 10.21266/2079-4304.2024.251.381-398

Мольное соотношение карбамид : формальдегид является одним из основных параметров, определяющих рецептуру карбамидоформальдегидных смол. Во многом от мольного соотношения зависят строение основных компонентов смолы (карбамидоформальдегидных олигомеров, метилольных производных карбамида), свойства смол и материалов, изготовленных с их использованием. Цель работы – изучение строения компонентов карбамидоформальдегидных смол, изготовленных при разных мольных соотношениях карбамид : формальдегид; оценка влияния мольного соотношения на свойства смол и изготовленных с их использованием древесностружечных плит. Установлено, что маломольные смолы (мольное соотношение карбамид : формальдегид = 1 : <1,1) состоят преимущественно из линейных олигомеров, содержащих сравнительно низкое количество метилольных групп II типа. При отверждении маломольных смол образуется сетчатая структура с незначительным количеством поперечных метиленовых связей, что негативно сказывается на водостойкости древесностружечных плит, изготовленных с их использованием. При увеличении мольного соотношения карбамид : формальдегид растёт количество ответвлений от основной цепи карбамидоформальдегидных олигомеров, увеличивается содержание метилольных групп, растёт реакционная способность смол. Отверждённые средне- и высокомольные смолы (мольное соотношение карбамид : формальдегид = 1 : 1,1–1,2 и 1 : >1,2) отличаются густой сетчатой структурой и обеспечивают сравнительно высокие физико-механические показатели древесностружечных плит. При этом увеличение мольного соотношения карбамид : формальдегид приводит к значительному росту содержания формальдегида в древесностружечных плитах.

Ключевые слова: поликонденсация, карбамид, формальдегид, карбамидоформальдегидная смола, карбамидоформальдегидные олигомеры, древесностружечные плиты.

Ivanov D.V., Nikiforova P.K., Zakharenkova M.Yu. Properties of Urea-Formaldehyde Resins Synthesized at Different Molar Ratios. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotekhniceskoj Akademii*, 2024, iss. 251, pp. 381–398 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2024.251.381-398

The formaldehyde/urea (F/U) molar ratio is one of the main parameters determining the formulation of urea-formaldehyde (UF) resins. The molar ratio largely determines the structure of the main components of the resin (UF oligomers, methylol derivatives of urea), as well as the properties of the resins and materials manufactured using them. The aim of this work is to research the structure of the UF resins synthesized at different F/U molar ratios; to assess the effect of the molar ratio on the properties of the resins and particleboards manufactured using them. It was found that the low molar ratio UF resin ($F/U = <1.1$) consist mainly of linear oligomers containing a insignificant amount of type II methylol groups. During curing of low molar ratio resins, a network structure with an insignificant amount of cross-bridges is formed, which negatively affects the water resistance of particleboards. With an increase in the F/U molar ratio, the number of branches of UF oligomers increases, also the content of methylol groups increases and the reactivity of the resins increases. Cured medium and high molar ratio UF resins ($F/U = 1.1\text{--}1.2$ and >1.2) are distinguished by a dense cross-linked structure and ensure comparatively high physical and mechanical properties of particle-boards. At the same time, an increase in the F/U molar ratio leads to a significant increase in the formaldehyde content in particleboards.

Keywords: polycondensation, urea, formaldehyde, urea-formaldehyde resin, urea-formaldehyde oligomers, particleboards.

ИВАНОВ Даниил Валерьевич – доцент кафедры технологии древесных и целлюлозных композиционных материалов Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова, кандидат технических наук. ORCID: 0000-0002-0001-2461. SPIN-код: 7886-4755; Researcher ID: ABF-7853-2020. Scopus Author ID: 57211013094

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

IVANOV Daniil V. – PhD (Technical), Associate Professor of the Department of Wood and Cellulose Composite Materials Technology at St.Petersburg State Forest Technical University. ORCID: 0000-0002-0001-2461. SPIN-code: 7886-4755, Researcher ID: ABF-7853-2020. Scopus Author ID: 57211013094.

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

НИКИФОРОВА Полина Константиновна – менеджер по планированию производства HPL, ООО «Слотекс-И». ORCID: 0000-0001-8902-1075.

188671, тер. зона Общественно-Деловая Проба, зд. 2/3, с. п. Романовское, м. р-н Всеволожский, Ленинградская область, Россия. E-mail: polina435@inbox.ru

NIKIFOROVA Polina K. – HPL Production Planning Manager, «Slotex-I» LLC. ORCID: 0000-0001-8902-1075.

188671. Public-Business Probe Zone 2/3. Romanovskoye rural settlement. Vsevolozhsky metropolitan area. Leningrad region. Russia. E-mail: polina435@inbox.ru

ЗАХАРЕНКОВА Мария Юрьевна – студент кафедры древесных и целлюлозных композиционных материалов Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова. SPIN-код: 4685-0168.

194021, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: mariiazakharenkova@icloud.com

ZAKHARENKOVA Maria Yu. – Student of the Department of Wood and Cellulose Composite Materials Technology at St.Petersburg State Forest Technical University. SPIN-код: 4685-0168.

194021. Institute per. 5. St. Petersburg. Russia. E-mail: mariiazakharenkova@icloud.com