

Исследование влияния старения карбамидоформальдегидных смол на свойства клея и клеевых соединений

Е.В. Кантиева^{1a}, Л.В. Пономаренко^{1b}, А.Ю. Мануковский^{1c}, В.А. Иванов^{2d}, И.А. Мустафаев^{2e}, М.В. Антонов^{2f}

¹ Воронежский государственный лесотехнический университет, ул. Тимирязева, 8, Воронеж, Россия

² Братский государственный университет, ул. Макаренко, 40, Братск, Россия

^a ekantieva@mail.ru, ^b ponomarenko.lara@mail.ru, ^c mayu1964@mail.ru,

^d ivanovva55@mail.ru, ^e mustafaevi98@inbox.ru, ^f antonovmishail@inbox.ru

^a <https://orcid.org/0000-0001-8352-1941>, ^b <https://orcid.org/0000-0003-1353-2033>,

^c <https://orcid.org/0000-0003-4289-6581>

Статья поступила 12.01.2022, принята 05.02.2026

В статье рассматриваются вопросы трансформации физико-химических свойств карбамидоформальдегидных смол в процессе их длительного хранения и их последующее влияние на свойства клеев и прочность клеевых соединений. В работе исследовано изменение основных физико-химических свойств карбамидоформальдегидной смолы КФ-Ж и клея на её основе (массовая доля сухого остатка, вязкость, рН смолы, рН клея, время желатинизации при 100 °С) при хранении смолы в течение 13 недель. Установлено, что в процессе хранения показатели свойств ухудшаются, наибольшие изменения происходят после 6 недель хранения, через 13 недель смола приобретает желеобразную консистенцию, что препятствует её дальнейшему использованию. Изменение технологических и адгезионных свойств смолы в процессе хранения отрицательно сказывается на прочности склеивания. В результате эксперимента установлено, что предел прочности на скалывании по клеевому слою образцов фанеры уменьшается в два раза – с 1,755 МПа в начале хранения до 0,638 МПа через 13 недель. На скорость старения карбамидоформальдегидных смол влияет температура хранения, воздействие света, наличие модификаторов в составе смолы, технология изготовления смолы. Предложены различные способы обработки смолы, позволяющие использовать смолу, хранившуюся длительное время, без потери прочности склеивания. Наибольший эффект получен при обработке смолы в ультразвуковой ванне и магнитным полем. Прочность фанеры, склеенной при помощи таких клеев, в 2,5 раза выше, чем при использовании смолы в конце срока годности и лишь незначительно уступает прочности фанеры, склеенной «свежей» смолой.

Ключевые слова: карбамидоформальдегидная смола; клей; свойства; хранение; прочность склеивания.

Investigation of the effect of urea-formaldehyde resin aging on the properties of adhesives and adhesive joints

E.V. Kantieva^{1a}, L.V. Ponomarenko^{1b}, A.Yu. Manukovsky^{1c}, V.A. Ivanov^{2d}, I.A. Mustafaev^{2e}, M.V. Antonov^{2f}

¹ Voronezh State Forestry Engineering University; 8, Timiryazev St., Voronezh, Russia

² Bratsk State University; 40, Makarenko St., Bratsk, Russia

^a ekantieva@mail.ru, ^b ponomarenko.lara@mail.ru, ^c mayu1964@mail.ru,

^d ivanovva55@mail.ru, ^e mustafaevi98@inbox.ru, ^f antonovmishail@inbox.ru

^a <https://orcid.org/0000-0001-8352-1941>, ^b <https://orcid.org/0000-0003-1353-2033>,

^c <https://orcid.org/0000-0003-4289-6581>

Received 12.01.2026, accepted 05.02.2026

The article discusses the transformation of the physico-chemical properties of urea-formaldehyde resins during their long-term storage and their subsequent effect on the properties of adhesives and the strength of adhesive joints. The paper investigates the change in the basic physico-chemical properties of carbamide-formaldehyde resin CF-W and glue based on it (mass fraction of dry residue, viscosity, pH of resin, pH of glue, gelatinization time at 100 °C) during resin storage for 13 weeks. It is found that during storage, the properties deteriorate, the greatest changes occur after 6 weeks of storage, after 13 weeks the resin acquires a jelly-like consistency, which prevents its further use. Changes in the technological and adhesive properties of the resin during storage negatively affect the bonding strength. As a result of the experiment, it is found that the breaking strength of the adhesive layer of plywood samples is halved from 1,755 MPa at the beginning of storage to 0,638 MPa after 13 weeks. The rate of aging of urea-formaldehyde resins is affected by the storage temperature, exposure to light, the presence of modifiers in the resin, and the resin manufacturing technology. Various resin processing methods are proposed that make it possible to use resin that was stored for a long time without loss of bonding strength. The greatest effect is obtained when the resin is treated in an ultrasonic bath and a magnetic field. The strength of plywood glued with such adhesives is 2,5 times higher than when using resin at the end of the shelf life and is only slightly inferior to the strength of plywood glued with "fresh" resin.

Keywords: urea-formaldehyde resin; glue; properties; storage; bonding strength.

Введение. Карбамидоформальдегидные смолы (КФС) занимают одно из ведущих мест среди синтетических смол, используемых в деревообрабатывающей промышленности для производства клеев и связующих веществ. Широкое распространение КФС обусловлено их доступностью, низкой стоимостью и хорошими технологическими свойствами, такими как быстрое отверждение и способность формировать прочные клеевые соединения. Клеи на основе КФС находят применение в производстве древесно-стружечных плит (ДСП), древесно-волоконных плит (ДВП), фанеры, а также для склеивания массивной древесины в мебельном производстве и строительстве [1, 2, 3].

Однако, несмотря на многочисленные преимущества, КФС обладают рядом недостатков (повышенной хрупкостью отверждённого полимера, недостаточной водо- и термостойкостью, а также содержанием свободного формальдегида), ограничивающих область их применения. Одной из ключевых проблем является ограниченный срок годности данных смол, который обычно не превышает 2–4 месяца. Данный недостаток является прямым следствием нестабильности смолы при хранении, проявляющейся в неконтролируемом росте вязкости, преждевременном гелеобразовании и, как следствие, потере технологических и адгезионных свойств. Это приводит к значительным экономическим потерям из-за порчи материала, необходимости частого обновления запасов, логистическим сложностям и ограничениям в планировании производства.

В связи с этим исследование влияния основных показателей КФС на свойства клея и клеевых соединений является актуальной задачей, имеющей важное теоретическое и практическое значение. Понимание взаимосвязи между свойствами смолы и характеристиками клеевых соединений позволит оптимизировать составы клеев на основе КФС, снизить не только издержки производства и повысить его гибкость, но и расширить области эффективного применения КФС, а также улучшить качество и долговечность клеевых соединений.

Полимерные материалы, к которым относятся карбамидоформальдегидные смолы, подвержены процессам старения, которые приводят к изменению их физико-химических свойств с течением времени [4, 5]. Эти изменения происходят даже при хранении в оптимальных условиях, и, как следствие, влияют на технологические характеристики и эксплуатационные свойства конечных продуктов. Во время хранения смол процессы старения неминуемо влияют на такие ключевые параметры, как вязкость, время желатинизации, массовая доля сухого остатка и рН, что необходимо учитывать при работе с ними.

В течение срока годности КФС претерпевают ряд химических и физических изменений, которые обуславливают изменение их основных характеристик [6, 7], что приводит к изменению их физико-химических свойств и ухудшению характеристик клеевых соединений, таких как адгезия, прочность и водостойкость [8].

Повышение вязкости КФС в процессе старения является одним из наиболее распространённых признаков деградации. Это связано с процессами полимеризации, продолжающимися даже при хранении в условиях, близких к комнатной температуре. Молекулы смолы

продолжают взаимодействовать друг с другом, образуя более крупные молекулярные цепочки и, как следствие, повышают вязкость. Нарастание вязкости затрудняет смачивание склеиваемых поверхностей, что приводит к неравномерному распределению клея и образованию «сухих пятен» на стыке. Клей с высокой вязкостью хуже проникает в поры древесины, снижая адгезию и, как следствие, прочность клеевого соединения. Для достижения требуемой толщины клеевого слоя приходится увеличивать расход клея, что ведёт к удорожанию производства. Высоковязкий клей может затруднять удаление воздуха из клеевого шва при прессовании, приводя к образованию дефектов, таких как поры и пузырьки, снижающих прочность. Неравномерное распределение клея может приводить к появлению неровностей и шероховатостей на поверхности склеенных изделий, что ухудшает их внешний вид.

Массовая доля сухого остатка может несколько изменяться в процессе хранения, в связи с испарением летучих компонентов, в частности, воды и формальдегида, из смолы, особенно в негерметичной таре или при повышенной температуре. Незначительное увеличение массовой доли сухого остатка может приводить к повышению вязкости смолы, значительное увеличение, особенно в открытой таре, может привести к образованию плёнки на поверхности смолы.

В основном наблюдается небольшое увеличение доли сухого остатка за счёт испарения растворителя, используемого в составе смолы. Однако, этот эффект, как правило, незначителен. В редких случаях, при неправильном хранении (например, при высоких температурах) может происходить коагуляция смолы, приводящая к увеличению вязкости и, соответственно, кажущемуся увеличению доли сухого остатка.

Значение рН смолы постепенно понижается в кислую сторону. Это может быть связано с деградацией формальдегида или выделением кислот в результате побочных реакций. Кислая среда ускоряет реакцию поликонденсации, что приводит к более быстрому отверждению клея. Кислая среда может вызывать коррозию металлических деталей оборудования, используемого в производстве клеев и изделий. Понижение рН может приводить к нестабильности клея, что может выражаться в расслоении, образовании осадка и ухудшении его свойств. Неконтролируемое ускорение отверждения может приводить к неоптимальной структуре клеевого шва и снижению его прочности, эластичности и водостойкости.

Время желатинизации, как правило, сокращается при хранении, что свидетельствует об ускорении процесса отверждения смолы и приводит к уменьшению времени жизни клея, он будет застывать быстрее, что может затруднить его нанесение и склеивание. Слишком быстрое отверждение может привести к недостаточной прочности клеевого шва из-за незавершённой полимеризации при прессовании. Быстрое отверждение может приводить к образованию пузырьков воздуха в клеевом слое, снижению прочности клеевого соединения и в итоге к браку. Ускоренное отверждение требует более точного контроля температуры и времени прессования. При сокращении времени прессования

необходимо корректировать технологические режимы, что может снизить эффективность производства.

Скорость старения КФС зависит от следующих факторов:

1) температуры хранения: более высокие температуры ускоряют процессы полимеризации и, следовательно, старение смолы;

2) влажности: повышенная влажность может способствовать гидролизу и другим химическим реакциям, ускоряющим старение;

3) воздействия света: ультрафиолетовое излучение может вызывать деструкцию полимерной матрицы и изменение свойств смолы;

4) состава смолы: наличие модификаторов (например, отвердителей, пластификаторов) может влиять на скорость старения;

5) технологии изготовления смолы: этот процесс определяет её молекулярную структуру, содержание непрореагировавшего формальдегида, наличие катализаторов и других компонентов, которые влияют на стабильность и, следовательно, на скорость деградации.

В процессе старения КФС происходит ухудшение их физико-химических свойств, что непосредственно влияет на технологические характеристики клеев на их основе и, как следствие, на качество клеевых соединений [9, 10]. Понимание этих взаимосвязей является ключевым для обеспечения стабильности производственного процесса и получения продукции с требуемыми эксплуатационными характеристиками.

Результаты исследований, представленные в работе С.А. Вшивкова, В.М. Балакина, Н.И. Коршуновой, Е.В. Русиновой, В.Н. Дубчак «Изменение структуры и свойств карбамидоформальдегидных олигомеров при старении» [11], продемонстрировали значительную динамику ключевых физико-химических параметров КФС в процессе старения.

Опираясь на результаты авторов В.В. Глухих, В.Г. Бурьина, Н.И. Коршуновой, В.Б. Войта и В.М. Балакина «Изменение функционального состава и свойств карбамидоформальдегидных смол при хранении» [12], можно отметить, что наблюдались значительные изменения в ключевых параметрах.

Например, вязкость смолы по вискозиметру ВЗ-4, которая изначально составляла 65 с, через шестнадцать недель хранения увеличилась до 213 с у смолы с соотношением Ф:К 1,18. Смола с высоким содержанием формальдегида 1,51 более стабильна, и диапазон значений вязкости в течение гарантийного срока хранения 65–75 с. Увеличение вязкости при хранении смол, вероятно, связано с продолжением процессов полимеризации и конденсации, которые приводят к образованию более крупных молекул и повышению внутреннего трения.

В свою очередь, показатель pH смол во время хранения снижается. Такое снижение pH может указывать на протекание реакций гидролиза или выделение летучих кислотных веществ, влияющих на скорость отверждения.

Наконец, время желатинизации при 100 °C значительно увеличилось, поднявшись с 60 до 152 с за 16 недель хранения у смолы с более низким мольным соотношением; и до 213 с у смолы с соотношением

Ф:К 1,51. Это указывает на снижение реакционной способности смолы и замедление процесса отверждения, что может потребовать увеличения времени пресования или повышения температуры.

Стоит отметить колебательный характер изменения свойств КФС при хранении. Это указывает на неоднородность происходящих одновременно процессов поликонденсации и деструкции.

Учитывая широкое применение КФС и их ограниченный срок годности, разработка методов замедления старения и продления срока их хранения представляет собой актуальную задачу [13]. Теоретические предпосылки к замедлению старения КФС основаны на воздействии на факторы, вызывающие деградацию смолы, такие как полимеризация, гидролиз и окисление. На основе анализа механизмов деструкции и современных исследований выделены следующие теоретические подходы к замедлению старения.

Разбавление смолы водой приводит к снижению концентрации реакционноспособных групп ($-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{NH}_2$) и уменьшает скорость продолженной поликонденсации, замедляя рост вязкости. Избыточное разбавление (>10–15 % массы) может интенсифицировать гидролиз метилольных групп, приводя к деструкции полимерной сети и снижению прочности клеевого шва. Контроль степени гидратации до уровня, поддерживающего вязкость в диапазоне 100–500 МПа·с (для КФ-Ж), обеспечивает технологичность без потери стабильности.

Влияние температурных режимов на свойства КФС при (0...+10 °C) приводит к замедлению молекулярной диффузии и кинетики реакций конденсации. При +4 °C скорость полимеризации снижается на 40–60 %, продлевая срок годности до 6 месяцев. Хранение при низких температурах (но не ниже точки замерзания воды) позволяет существенно замедлить старение смолы и продлить её срок годности. Прогрев до 50–60 °C перед использованием временно снижает вязкость за счёт разрушения водородных связей, но требует немедленного применения из-за риска ускоренной гелефикации. Хранение при высоких температурах значительно сокращает срок годности КФС. Резкие перепады температуры провоцируют расслоение смолы и коагуляцию.

Erlina Nurul, Deazy Rachmi Trisatya в своём исследовании [14] предлагают в просроченную КФС добавлять древесный уксус и использовать данный клей в производстве фанеры и ДСтП. Древесный уксус уменьшал массовую долю сухого остатка и кислотность клея. Этот состав клея позволял получать указанные композитные продукты надлежащего качества.

Обработка смолы магнитным полем импульсами (0,1–1 Тл) индуцирует ориентационную упорядоченность макромолекул, снижая энтропийный барьер для релаксационных процессов. Это уменьшает внутренние напряжения и замедляет структурирование.

В работе В.С. Мурзина, В.М. Попова, Е.В. Кантievой, Л.В. Пономаренко исследовалось влияние постоянного магнитного поля на физико-механические свойства КФС [15]. Фторпластовая кювета с карбамидоформальдегидной смолой помещалась в межполюсное пространство электромагнита и находилась под действием постоянного магнитного поля напряжённостью 24·10⁴ А/м в течение 20 минут, для максимального

эффекта воздействия на смолу. В результате эксперимента наблюдается снижение вязкости полимерной основы клеевой композиции, что можно считать положительным эффектом. В результате чего увеличивается срок хранения и использования клеевого материала.

Ультразвуковая обработка смолы удаляет микропузырьки O_2 , катализирующие окисление формальдегида до муравьиной кислоты. Дополнительно УЗ-волны (20–40 кГц) разрушают зародыши геля, что приводит к повышению стабильности при хранении на 50–70 %, снижение эмиссии формальдегида на 15 % [16].

Цель работы – исследовать влияние изменения свойств карбамидоформальдегидных смол в процессе хранения на свойства клеев, изготавливаемых на их основе и клеевых соединений.

Цель работы – исследовать трансформацию физико-химических свойств карбамидоформальдегидных смол в процессе их длительного хранения и их последующее влияние на свойства клеев и прочность клеевых композиций.

Задачи исследования: исследование изменения основных физико-химических свойств КФС в процессе хранения (вязкость, рН, содержание массовой доли сухого остатка, время желатинизации при 100 °С); исследование влияния срока хранения КФС на прочностные показатели клеевого соединения; оценка влияния различных методов воздействия на КФС длительного хранения с целью улучшения её технологических характеристик и прочностных свойств клеевых соединений.

Объект, материалы и методы. Объектом исследований являются физико-химические свойства смолы, клеев, прочность клеевых соединений.

Экспериментальные исследования проводились в лабораториях на кафедре механической технологии древесины Воронежского государственного лесотехнического университета имени Г.Ф. Морозова.

Использовалась карбамидоформальдегидная смола марки КФ-Жпо ГОСТ 14231-88 [17] со следующими техническими характеристиками: массовая доля сухого остатка 67,5 %, условная вязкость при 20 °С по вискозиметру ВЗ-246 с диаметром сопла 6 мм 17,31 с., рН 8,08, время желатинизации при 100 °С 53,26 с.

Смола хранилась в герметично закрытой ёмкости при комнатной температуре (20 ± 2 °С) в тёмном месте.

Указанные выше характеристики и рН клея контролировали еженедельно в течение всего срока хранения на протяжении 13 недель.

Для приготовления клея к 100 м.ч. смолы КФ-Ж добавляли 1 м.ч. хлористого аммония (NH_4Cl) (ГОСТ 2210-73 «Аммоний хлористый технический. Технические условия» [18]).

Для измерения вязкости использовали вискозиметр ВЗ-246 с диаметром отверстия 6 мм. Сопло 6 мм подходит для измерения жидкостей средней вязкости, к которым относится КФС. Слишком тонкое сопло не обеспечит достаточный поток для точных измерений в данном диапазоне вязкости.

Значение рН определяли потенциометрическим способом при помощи рН-метра марки рН-150 М.

Массовую долю сухого остатка определяли высушиванием навески смолы до постоянной массы (весовой метод).

За время желатинизации при 100 °С принимали промежуток времени с момента погружения пробирки с клеем в колбу с кипящей водой до момента потери текучести клеевого раствора. За результат принимали среднее арифметическое трёх замеров.

Для исследования влияния срока хранения КФС на прочностные показатели клеевого соединения изготавливали трехслойную фанеру из березового шпона толщиной 1,5 мм. Расход клея составлял 110 г/м². Клей наносили на два из трёх листов лущёного шпона, учитывая шероховатость поверхности листа.

Режим прессования: давление – 1,8 МПа; температура – 120–130 °С; продолжительность прессования – 120 с.

Определение предела прочности при скальвании по клеевому слою фанеры проводили в соответствии с ГОСТ 9624-2009 [19].

Для улучшения показателей смолы, хранившейся 13 недель и увеличения срока пригодности были применены следующие методы:

1. Разбавление водой. Добавление 5 массовых частей дистиллированной воды для снижения вязкости.
2. Механическое перемешивание. Перемешивание смолы с использованием лабораторного миксера в течение 5 минут.
3. Обработка в магнитном поле. Воздействие на смолу магнитным полем 90 А в течение 5 минут.
4. Обработка в ультразвуковой ванне. Обработка смолы ультразвуком в ультразвуковой ванне 40 Гц в течение 10 минут.
5. Хранение при пониженной температуре. Хранение смолы при температуре 10 °С в течение 13 недель.

Работа ультразвуковой ванны основана на процессе кавитации. Чтобы достичь эффекта ультразвука в жидкости, высокочастотный генератор преобразует частоту сети в соответствующую частоту ультразвукового прибора. Эта частота затем трансформируется в механические колебания с помощью электромеханических преобразователей ультразвуковой ванны. В результате этих колебаний в жидкости ультразвуковой ванны формируются миллионы мельчайших вакуумных пузырьков. Процесс ультразвуковой дегазации происходит в три стадии, которые, как правило, протекают одновременно:

- 1) зарождение и диффузионный рост пузырьков газа;
- 2) слияние пузырьков в более крупные (силы Бьеркнесса и Бернулли);
- 3) подъём, всплытие пузырьков на поверхность и их разрушение во время фазы высокого давления [20].

В результате чего возникают высокоэффективные волны давления, способствующие получению гомогенной смеси.

Для улучшения физико-химических свойств смолы, брали образец КФ-Ж объёмом 100 мл, в герметичной ёмкости и обрабатывали ультразвуком частотой 40 кГц в установке NORDBERG NU20. Температура окружающей среды поддерживалась на уровне 20–25 °С. Охлаждение проводилось на водяной бане во избежание полимеризации клеевой композиции. Эффект кавитации достигался при помощи дистиллированной воды, заполняющей ёмкость ультразвуковой установки. Направление ультразвукового облучения совпадало с направлением силовых линий магнитного поля.

При обработке магнитным полем смола помещалась в термостойкую ёмкость и располагалась в зоне воздействия постоянного магнита. Параметры обработки магнитным полем: сила тока 90А, магнитная индукция 71 мТ, время обработки 5 минут. Во время обра-

ботки также контролировалась температура смолы (20–25 °С).

Результаты. Отрицательное воздействие длительного хранения смолы на её свойства подтверждается графиками на рис. 1–2.

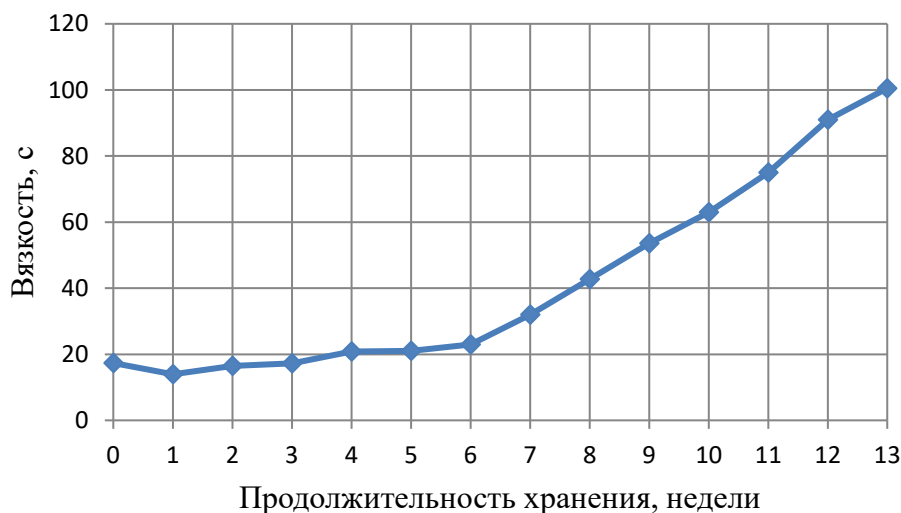


Рис. 1. Зависимость вязкости смолы КФ-Ж от продолжительности хранения

Анализируя полученные экспериментальные данные (рис. 1), можно увидеть, что начальная вязкость смолы составляла 17,31 с по ВЗ-246 с диаметром отверстия 6 мм. В течение первых 6 недель хранения наблюдалось незначительное увеличение вязкости до 20,86 с. Рост вязкости на 3,55 с соответствует продолжению поликонденсации без нарушения технологичности. Начиная с 6-й недели наблюдается значительное увеличение скорости роста вязкости. И к концу 13 не-

дели вязкость достигает 100,5 с. При этом смола приобрела гелеобразную консистенцию, что указывает на её полную непригодность для использования.

Начальная массовая доля сухого остатка составила 67,5 %. В ходе эксперимента было установлено, что массовая доля сухого остатка КФ-Ж оставалась практически неизменной в течение всего периода наблюдений (13 недель). Наблюдались лишь незначительные колебания в пределах погрешности измерений.

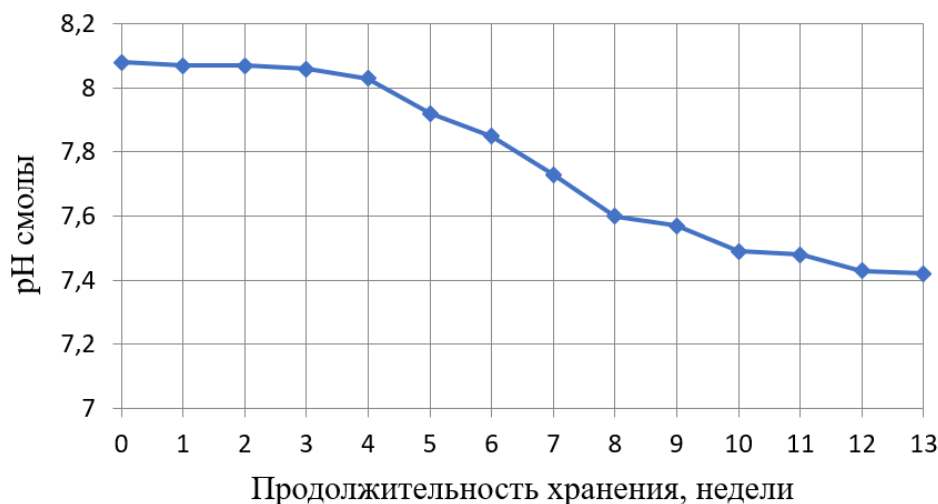


Рис. 2. Зависимость показателя pH смолы КФ-Ж от продолжительности хранения

Из анализа результатов рис. 2 следует, что начальное значение показателя pH смолы составляло 8,08, что указывает на слабощелочную среду. В течение первых 6 недель хранения наблюдалось незначительное снижение показателя pH до 8,03. Незначительное уменьшение показателя pH подтверждает стабильность смолы в пределах технологической нормы. Начиная с 6 не-

дели произошло более заметное снижение pH. К концу 13 недель (3 месяца от момента изготовления) показатель pH снизился до 7,42, что свидетельствует о переходе в более кислотную среду.

В рамках исследования также были проведены эксперименты по определению влияния времени хранения смолы КФ-Ж на показатель pH приготовленного на ее

основе клея. Данные исследования позволяют оценить, как изменение рН самой смолы влияет на свойства клея и его способность к отверждению при использовании в составе клеевой композиции.

Результаты измерений показателя рН клея, приготовленного на основе смолы КФ-Ж, представлены на рис. 3.



Рис. 3. Зависимость показателя рН клея на основе КФ-Ж от времени хранения

Как видно из результатов эксперимента, при добавлении хлористого аммония рН клея смещается в кислую сторону. Характер изменения рН смолы и рН клея идентичны. Первые 6 недель хранения, снижение рН клея, по сравнению с контрольным образцом незначи-

тельное. По истечении этого времени изменение рН идёт более интенсивно.

На рис. 4 представлено изменение времени желатинизации при температуре 100 °С от продолжительности хранения смолы.



Рис. 4. Зависимость времени желатинизации при 100 °С смолы КФ-Ж от продолжительности хранения

Анализируя полученные экспериментальные данные, видно, что время желатинизации в течение 13 недель практически не изменяется и составляет от 47,27 до 57,09 с. Хочется отметить колебательный характер изменения данного показателя, что может говорить о неоднородности протекающих при старении процессов, об одновременном и последовательно происходящих процессах поликонденсации и деструкции [12]. Сравнивая полученные нами результаты с данными авторов [12] по исследованию старения малоток-

сичных смол КФ-МТ-15 с различным мольным соотношением, замечен разнонаправленный характер процесса изменения времени желатинизации. Малотоксичные смолы к концу срока годности значительно увеличивают время желатинизации при 100 °С с 60 до 213 с к 16 неделе. Причём чем больше формальдегида, тем более существенно это изменение. Испытания же смолы КФ-Ж показали, что данный показатель мало зависит от сроков хранения. Данная тенденция требует дальнейшего осмысления.

Для оценки влияния старения КФС на прочность клеевого соединения, был проведён эксперимент по определению предела прочности при скалывании по

клеевому слою фанеры, склеенной с использованием смолы с разным временем хранения. Результаты эксперимента приведены на рис. 5.

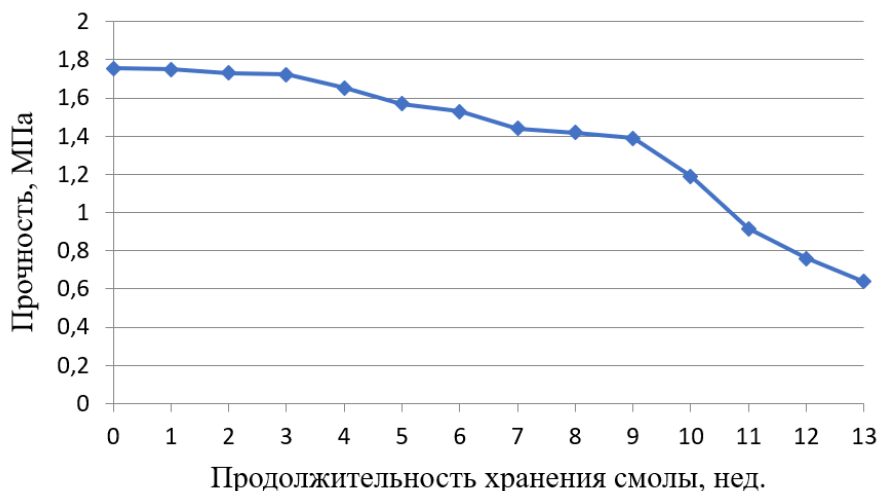


Рис. 5. Зависимость прочности при скалывании по клеевому слою фанеры от продолжительности хранения смолы

Анализируя полученные экспериментальные данные, видно, что чем дольше смола хранится, тем прочность клеевого соединения, с её использованием, снижается. Предел прочности при скалывании по клеевому слою фанеры, склеенной «свежей» смолой составляет 1,755 МПа. В течение первых 7 недель хранения смолы наблюдалось снижение прочности до 1,57 МПа, а к концу 13-й недели (3 месяца), прочность снизилась более чем в два раза до 0,638 МПа. Это обусловлено значи-

тельным изменением физико-химических свойств смолы за этот период. Из графика (рис. 5) видно, что получение фанеры стандартной прочностью не менее 1,2 МПа возможно с использованием смолы сроком хранения не более 10 недель.

Результаты определения вязкости «старой» смолы КФ-Ж, обработанной представленными выше методами приведены на рис. 6.

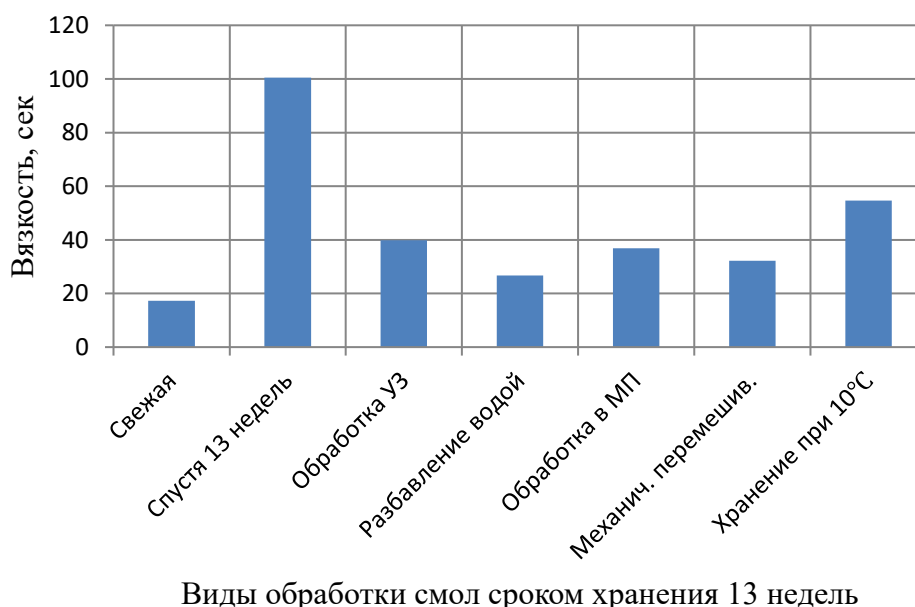


Рис. 6. Зависимость вязкости смолы КФ-Ж от применяемого метода обработки

Анализируя полученные экспериментальные данные, можно увидеть, что все предложенные способы приводят к снижению вязкости. Значительнее всего вязкость ожидаемо снизилась при добавлении воды с 100,5 до 26,67 с, однако это привело к снижению массовой доли сухого остатка. Механическое перемешива-

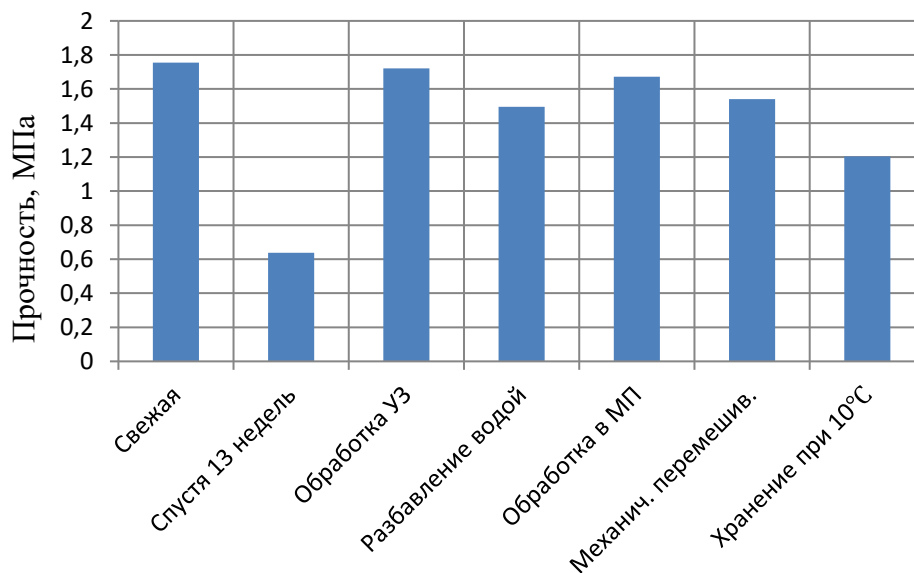
ние позволило уменьшить вязкость до 32,25 с, обработка в магнитном поле и ультразвуковой ванне оказали еще меньшее влияние на снижение вязкости 36,84 и 39,79 с соответственно. Однако, спустя неделю, даже с учётом последующего увеличения вязкости до 52,63 с после обработки ультразвуком и до 76,38 с после обра-

ботки магнитным полем, данные методы демонстрируют перспективность в сохранении пригодности смолы, поскольку значения вязкости существенно ниже, чем у исходной смолы после 13 недель хранения (100,5 с).

Хранение смолы при пониженной температуре (10 °С) позволило сохранить вязкость смолы через 13 недель на уровне 54,63 с.

Из предложенных способов наилучшее изменение вязкости смолы без снижения концентрации дают механическое перемешивание, обработка в ультразвуковой ванне и магнитном поле.

Результаты влияния различных методов обработки смолы на прочность фанеры представлены на рис. 7.



Виды обработки смол сроком хранения 13 недель

Рис. 7. Зависимость предела прочности при скалывании по клеевому слою фанеры от применяемого метода обработки смолы

В результате анализа экспериментальных данных видно, что все предложенные способы приводят к повышению прочности фанеры, склеенной смолой, хранившейся 13 недель. Значительнее всего прочность повысилась при обработке смолы в ультразвуковой ванне и магнитным полем с 0,638 МПа до 1,721 МПа и 1,672 МПа соответственно. Полученные показатели близки к значению прочности, полученному с использованием свежей смолы 1,755 МПа. Механическое перемешивание позволило повысить прочность до 1,54 МПа, вероятно это связано с изменением структуры полимера, вызванному разрушением агрегатов и улучшению гомогенности смолы. Разбавление водой также способствовало увеличению прочности до 1,496 МПа, вероятно, за счёт улучшения смачиваемости поверхности древесины, что привело к более равномерному нанесению клея, формированию более тонкого клевого шва и, как следствие, снижению внутренних напряжений в клеевом соединении. Смола, хранившаяся при пониженной температуре (10 °С), позволяет получать фанеру с прочностью 1,204 МПа, что в два раза выше по сравнению со смолой, хранившейся при комнатной температуре. Это объясняется тем, что пониженная температура замедляет, но не останавливает полностью процессы поликонденсации, предотвращая чрезмерное увеличение молекулярной массы и образование гелеобразных структур.

Полученные показатели обработки смолы в ультразвуковой ванне и магнитным полем близки к значению прочности, полученному с использованием

свежей смолы 1,755 МПа. Это связано с тем, что УЗ-волны разрушают зародыши геля, восстанавливая исходную структуру смолы, а импульсы магнитного поля индуцируют ориентационную упорядоченность макромолекул, снижая энтропийный барьер для релаксационных процессов, что уменьшает внутренние напряжения в клеевом шве и замедляет процессы нежелательного структурирования смолы при хранении, поддерживая оптимальную адгезионную способность.

Заключение. Необходимо отметить, что с течением срока хранения исходные свойства смолы (вязкость 17,31 с, рН = 8,08) меняются неравномерно.

В течение первых 6 недель хранения КФС на складе при температуре (20 ± 2 °С) и относительной влажности в помещении не более 60 % свойства смолы трансформируются незначительно. В последующие 7 недель вязкость смолы резко нарастает до 100,5 с более чем в 5 раз; а рН смолы при этом изменился незначительно и составил 7,42. Интересно отметить, что время желатинизации при 100 °С и массовая доля сухого остатка КФС в течение этого срока практически не изменяется и находится в пределах 47,27–57,09 с и носит колебательный характер.

Предел прочности на скалывании по клеевому слою образцов фанеры находится в прямой зависимости от свойств используемой смолы. При склеивании «свежей» смолой составляет 1,755 МПа, а после хранения в течение 13 недель соответственно – 0,638 МПа, т. е. снизился более чем в 2 раза.

Предложенные способы обработки смолы, хранившейся 13 недель, позволили в разной степени улучшить свойства смолы и увеличить прочность при скальвании фанеры. Наибольший эффект проявился при обработке смолы в ультразвуковой ванне и магнитным

полем. Прочность фанеры, склеенной при помощи таких клеев в 2,5 раза выше, чем при использовании смолы в конце срока годности и лишь незначительно уступает прочности фанеры, склеенной «свежей» смолой.

Литература

1. Варанкина Г.С., Брутян К.Г., Чубинский А.Н. Модифицированные карбамидоформальдегидные и фенолоформальдегидные клеи для древесностружечных плит и фанеры // Клеи. Герметики. Технологии. М., 2017. № 6. С. 14–19.
2. Разиньков Е.М., Мурзин В.С., Кантеева Е.В. Технология и оборудование клееных материалов : учеб. пособие. Воронеж : ВГЛТА, 2021. 340 с.
3. Julio Cesar Canchucaja Rojas, Setsuo Iwakiri, Rosilani Trianoski, Héctor Enrique Gonzáles Mora. PRODUCTION OF PLYWOOD WITH VENNERS OF Maquiracoriacea (Karsten) C.C. Berg // FLORESTA, Volume: 50, Issue: 2, P: 1185–1194. DOI: <https://doi.org/10.5380/rf.v50i2.61956>
4. Кондратьев В.П., Кондращенко В.И., Шредер В.Е. Синтетические смолы в деревообработке. СПб. : Изд-во Политехн.ун-та, 2013. 412 с.
5. Pereira M. Almeida, J. Pereirab, N.T. Paivaa, J.M. Ferraa, J. Martinsc, L. Carvalhoc, F.D. Magalhãesd. Increased stability during storage of carbamide-formaldehyde resins // International Journal of Adhesion and Adhesives 92(1), May 2019 <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2019.04.005>
6. Лобанов А.Н., Лобанова Н.А., Станишевский Я.М. Полимеры: физико-химические свойства, способы получения и методы идентификации : учеб. пособие. М. : Российский университет дружбы народов, 2016. 76 с.
7. Доронин Ю.Г., Мирошниченко С.Н., Свиткина М.М. Синтетические смолы в деревообработке. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Лесн. пром-сть, 1987. – 224 с.
8. Буриндин В.Г., Стоянов О.В., Артемов А.В., Масленникова Е.В., Рудневская Ю.И. Влияние функционального состава КФС при длительном её хранении на свойства древесностружечных плит // Клеи. Герметики. Технологии. М., 2015. № 9. С. 30–33.
9. Федотов А.А., Вахнина Т.Н., Титунин А.А., Свиридов А.В. Исследование влияния стабилизаторов на свойства карбамидоформальдегидного связующего и фанеры ФК. // Лесотехнический журнал. Кострома : ФГБОУ ВОКГУ, 2020. – С. 136–143.
10. Renan ZuntaRaia, Setsuo Iwakiri, Rosilani Trianoski, Alan Sulato De Andrade. STUDY ON THE FEASIBILITY OF VENEER AND PLYWOOD PRODUCTION OF Heveabrasiliensis – CLONE RRIM600 // FLORESTA, Volume:52, Issue:4, P: 422–422. 7. 2022 г.
11. <https://doi.org/10.5380/rf.v52i4.69626>
12. Вшивков С.А., Балакин В.М., Коршунова Н.И. и др. Структура и свойства карбамидоформальдегидных смол в процессе их старения // Высокомолекуляр. соединения. 1995. Т. 37, № 1. – С. 56–59.
13. Глухих В.В., Буриндин В.Г., Коршунова Н.И., Войт В.Б., Балакин В.М. Изменение функционального состава и свойств карбамидоформальдегидных смол при хранении // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 1996. № 4–5. С. 154–159.
14. Седунов С.Г., Демидов О.М., Лебедев С.В., Тараскин К.А., Козырева А.В., Сорокин П.А., Сурков Е.В. Исследования по созданию стабилизирующих добавок, увеличивающих срок хранения карбамидоформальдегидных смол // Молекулярные технологии. М., 2012. Т. 6. С. 276–295.
15. Erlina Nurul Aini, Deazy Rachmi Trisatya, Adi Santoco, Greita Kusuma Dewi Utilization of expired urea-formaldehyde with the addition of wood vinegar for plywood and particle-board manufacturing Режим доступа: <https://pubs.aip.org/aip/acp/articleabstract/2973/1/060010/3271296/Utilization-of-expired-urea-formaldehyde-with-the?redirectedFrom=fulltext>. Загл. с экрана.
16. Мурзин В.С., Попов В.М., Кантеева Е.В., Пономаренко Л.В. Исследование влияния магнитного поля на физико-механические свойства карбамидоформальдегидных смол // Актуальные проблемы и перспективы развития лесопромышленного комплекса. Воронеж : ВГЛТА, 2012. – С. 120–122.
17. Ланин В.Л., Дежуннов Н.В., Котухов А.В. Применение ультразвуковых эффектов в жидких средах для получения наноматериалов // Электронная обработка материалов. 2010. № 3(263). – С. 28–35.
18. ГОСТ 14231-88. Смолы карбамидоформальдегидные. Технические условия. – Введ. 1989-07-01 [Текст]. М. : Изд-во стандартов, 1988. – 15 с.
19. ГОСТ 2210-73. Аммоний хлористый технический. Технические условия. – Введ. 1975-01-01 [Текст]. – М. : Изд-во стандартов, 1975. – 23 с.
20. ГОСТ 9624-2009. Древесина слоистая клееная. Метод определения предела прочности при скальвании. – Введ. 2011-01-01 [Текст]. – М. : Стандартинформ, 2011. – 14 с.
21. Ющенко Е.В., Бельчинская Л.И., Жужукин К.В. Нанокompозитная эко-фанера: морфологическое, экологическое, ИК-спектроскопическое обоснование получения // Лесотехнический журнал. 2024. Т. 14, № 3 (55). – С. 260–283.

References

1. Varankina G.S., Brutyan K.G., Chubinsky A.N. Modified carbamide-formaldehyde and phenolphormaldehyde adhesives for particle boards and plywood. Glues. Sealants. Technologies. M., 2017. No. 6. pp. 14–19.
2. Razinkov E.M., Murzin V.S., Kantieva E.V. Technology and equipment of glued materials: a textbook. Voronezh : VGLTA, 2021. 340 p.
3. Julio Cesar Canchucaja Rojas, Setsuo Iwakiri, Rosilani Trianoski, Héctor Enrique Gonzáles Mora. PRODUCTION OF PLYWOOD WITH VENNERS OF Maquiracoriacea (Karsten) C.C. Berg // FLORESTA, Volume: 50, Issue: 2, P: 1185–1194. DOI: <https://doi.org/10.5380/rf.v50i2.61956>
4. Kondratiev V.P., Kondrashchenko V.I., Schroeder V.E. Synthetic resins in woodworking. St. Petersburg: Publishing House of Poly-tech. University, 2013. 412 p.
5. Pereira M. Almeida, J. Pereirab, N.T. Paivaa, J.M. Ferraa, J. Martinsc, L. Carvalhoc, F.D. Magalhãesd. Increased stability during storage of carbamide-formaldehyde resins // International Journal of Adhesion and Adhesives 92(1), May 2019 <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2019.04.005>
6. Lobanov A.N., Lobanova N.A., Stanishevsky Ya.M. Polymers: physico-chemical properties, methods of preparation and identification methods : a textbook. M. : Peoples' Friendship University of Russia, 2016. 76 p
7. Doronin Yu.G., Miroshnichenko S.N., Svitkina M.M. Synthetic resins in woodworking. – 2nd ed., revised and supplemented. M. : Lesn. prom-st, 1987. 224 p.
8. Buryndin V.G., Stoyanov O.V., Artyomov A.V., Maslennikova E.V., Rudnevskaya Yu.I. The influence of the functional composition of CFS during its long-term storage on the prop-

- erties of particle boards // *Glues. Sealants. Technologies*. M., 2015. No. 9. pp. 30–33.
9. Fedotov A.A., Vakhnina T.N., Titunin A.A., Sviridov A.V. Investigation of the effect of stabilizers on the properties of urea-formaldehyde binder and FC plywood. // *Forestry magazine*. Kostroma: KSU Federal State Budgetary Educational Institution, 2020, pp. 136–143.
 10. Renan ZuntaRaia, SetsuoIwakiri, RosilaniTrianoski, Alan Sulato De Andrade. STUDY ON THE FEASIBILITY OF VENEER AND PLYWOOD PRODUCTION OF *Heveabrasiliensis* – CLONE RRIM600 // *FLORESTA*, Volume: 52, Issue:4, P: 422-422. 7. 2022 г.
 11. <https://doi.org/10.5380/rf.v52i4.69626>
 12. Vshivkov S.A., Balakin V.M., Korshunova N.I. et al. Structure and properties of carbamide-formaldehyde resins in the process of their aging // *High molecular weight. connections*. 1995. Vol. 37, No. 1. pp. 56–59.
 13. Glukhikh V.V., Buryndin V.G., Korshunova N.I., Voit V.B., Balakin V.M. Changes in the functional composition and properties of carbamide-formaldehyde resins during storage // *Izvestiyavysshikhuchebnykhzavedeniy*. Forest magazine. 1996. No. 4–5. pp. 154–159.
 14. Sedunov S.G., Demidov O.M., Lebedev S.V., Taraskin K.A., Kozyreva A.V., Sorokin P.A., Surkov E.V. Research on the creation of stabilizing additives that increase the shelf life of carbamide-formaldehyde resins // *Molecular Technologies*. M., 2012. Vol.6. pp. 276–295.
 15. Erlina Nurul Aini, Deazy Rachmi Trisatya, Adi Santoco, Greita Kusuma Dewi Utilization of expired urea-formaldehyde with the addition of wood vinegar for plywood and particle-board manufacturing Режим доступа: <https://pubs.aip.org/aip/acp/articleabstract/2973/1/060010/3271296/Utilization-of-expired-urea-formaldehyde-with-the?redirectedFrom=fulltext>. Загл. с экрана.
 16. Murzin V.S., Popov V.M., Kantiyeva E.V., Ponomarenko L.V. Investigation of the influence of a magnetic field on the physico-mechanical properties of carbamide-formaldehyde resins // *Actual problems and prospects of development of the timber industry*. Voronezh. VGLTA, 2012. pp. 120–122.
 17. Lanin V.L., Dezhkunov N.V., Kotukhov A.V. Application of ultrasonic effects in liquid media for obtaining nanomaterials // *Electronic processing of materials*. 2010. No. 3(263), pp. 28–35.
 18. GOST 14231-88. Carbamide-formaldehyde resins. Technical specifications. Introduction. 1989-07-01 [Text]. – M. : Publishing House of standards, 1988. 15 p.
 19. GOST 2210-73. Technical ammonium chloride. Technical conditions. Introduction. 1975-01-01 [Text]. M. : Publishing House of Standards, 1975. 23 p.
 20. GOST 9624-2009. Laminated glued wood. A method for determining the breaking strength. – Introduction. 2011-01-01 [Text]. M. : Standartinform, 2011. 14 p.
 21. Yushchenko E.V., Belchinskaya L.I., Zhuzhukin K.V. Nanocomposite eco-plywood: morphological, ecological, and IR spectroscopic justification for obtaining // *Forestry Engineering Journal*. 2024. Vol. 14, No. 3 (55). – pp. 260–283.