

Moderních věd - 2014» 27 dubna - 05 května 2014 roku Díl 33 Technické vědy Praha. Publishing house «education and science» s.r.o. P. 3-10.

19. Burmistrova O.N., Sushkov S.I., Burmistrov V.A. Perfection of a technique of the automated control systems Lifecycle machines Forest Complex // Materiály X mezinárodní vědecko - praktická Konference «efektivní nástroje Moderních věd - 2014»

27 dubna - 05 května 2014 roku Díl 33 Technické vědy Praha. Publishing house «education and science» s.r.o. P. 10-15.

20. Burmistrova O.N., Sushkov S.I., Burmistrov V.A. Justification of the position of the genetic approach to solving multicriteria optimization // Materiály X mezinárodní vědecko - praktická Konference «efektivní nástroje Moderních věd - 2014» 27 dubna - 05 května 2014 roku Díl 33 Technické vědy Praha. Publishing house «education and science» s.r.o. P. 29-35.

УДК 674.812

DOI: 10.18324/2077-5415-2016-3-154-160

Снижение токсичности древесных клееных материалов на основе модифицированных лигносульфонатами карбамидоформальдегидных смол

Г.С. Варанкина^{1 a}, Д.С. Русаков^{1 b}, А.В. Иванова^{2 c}, А.М. Иванов^{1 d}

¹Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова, пер. Институтский 5, Санкт-Петербург, Россия

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

^avaragalina@yandex.ru, ^bdima-ru25@mail.ru, ^cmarina01031977@inbox.ru, ^divanovsashaxl@gmail.com

Решение проблемы рационального использования древесных ресурсов невозможно без развития производства древесных плитных материалов, включая фанеру и древесно-стружечные плиты, широко используемые для выпуска товаров потребительского спроса, в первую очередь мебели и деревянных домов заводского изготовления. Для получения качественной конкурентоспособной продукции особое внимание необходимо уделять снижению токсичности древесных материалов, уменьшению расхода основных компонентов клея, разработке технологических процессов, обеспечивающих минимальную продолжительность склеивания при требуемой степени отверждения связующего. Учитывая потребность промышленности в использовании низкотоксичных клеев, эффективными способами их создания являются наполнение и модификация синтетических смол. Есть основания полагать, что эффективными модификаторами карбамидоформальдегидных смол могут быть продукты сульфитно-целлюлозного производства, в частности лигносульфонаты. Уменьшение токсичности фанеры до уровня, соответствующего требованиям Европейского стандарта EN 717-2, является одной из основных проблем фанерного производства. Эта проблема решается путем создания новых видов смол и клеев на их основе и обоснования химических процессов, протекающих при взаимодействии лигносульфонатов с карбамидоформальдегидной смолой.

Ключевые слова: сульфитно-целлюлозное производство; лигносульфонаты; карбамидоформальдегидные смолы; модификация; клей; шпон; фанера; древесные плиты; режимы склеивания; прочность плитных материалов; токсичность.

Reducing the toxicity of glued wood-based materials, modified with lignosulphonates of urea-formaldehyde resins

G.S. Varankina^{1 a}, D.C. Rusakov^{1 b}, A.V. Ivanova^{2 c}, A.M. Ivanov^{1 d}

¹St. Petersburg State Forestry University named after S.M. Kirov; 5, Institutskiy per., St. Petersburg, Russia

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

^avaragalina@yandex.ru, ^bdima-ru25@mail.ru, ^cmarina01031977@inbox.ru, ^divanovsashaxl@gmail.com

Decision wood resource management problems is impossible without the development of the production of wood-based board materials, including plywood and particle boards, are widely used for the production of consumer goods, especially furniture and wooden houses prefabricated. For quality competitive products, special attention should be paid to reduce the toxicity of wood-based materials, reduced consumption of basic components of the adhesive, the development of manufacturing processes that ensure minimum duration bonding at the desired degree of hardening of the binder. Given the industry need to use low-toxic adhesives, effective way to create such adhesives is filling and modification of synthetic resins. There is reason to believe that effective modifiers, urea-formaldehyde resins may be products of sulphate pulp production, in particular lignosulphonates. Reducing the toxicity of plywood to the level corresponding to the requirements of European Standard (EN 717-2), it is one of the main problems of the production of plywood. This problem is solved by creating new types of resins and adhesives based on them and the justification of the chemical processes occurring in the interaction of lignosulphonates with urea-formaldehyde resin.

Key words: sulphate pulp production; lignosulfonates; urea-formaldehyde resins; modification; glue; veneer; plywood; wood boards; bonding modes; strength of plate materials; toxicity.

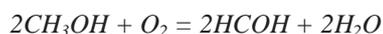
Введение

Карбамидоформальдегидные смолы впервые были синтезированы в 1929 г. Исходными материалами для них являются карбамид и формальдегид. *Карбамид* — $CO(NH_2)_2$ — диамид угольной, или амид карбаминных кислот. Это белое кристаллическое вещество с плотностью $1,33 \text{ г/см}^3$ и температурой плавления $130\text{--}135 \text{ }^\circ\text{C}$, хорошо растворимое в воде. Получают карбамид из аммиака и угольной кислоты:



Карбамид применяют не только для производства синтетических смол, но и в сельском хозяйстве, как азотное удобрение и добавку к кормам. Кормовой карбамид содержит больше примесей и не пригоден для химического производства.

Формальдегид HCOH является простейшим альдегидом и получается из метилового спирта (метанола):



Это активное химическое вещество представляет собой бесцветный газ с резким запахом. В промышленности используется водный раствор формальдегида, называемый *формалином* и применяемый для дезинфекции, протравливания семян и т. п.

Реакция карбамида с формальдегидом идет сначала в слабощелочной или кислой среде. Получаются растворимые в воде продукты, которые затем в более кислой среде переходят в смолообразные вещества. Соотношение исходных компонентов «карбамид — формальдегид» находится в пределах $1:1,5\text{--}1:2,0$. С увеличением доли формальдегида уменьшается опасность желатинизации смолы, но возрастает ее токсичность. В последние годы четко прослеживается тенденция к снижению соотношения компонентов вплоть до величины $1:1,1$ с целью снижения токсичности клееной продукции [1].

В нашей стране для синтеза смол используется обычно 37%-ный формалин, в то время как импортные клеи изготавливаются с использованием формалинового концентрата (формконцентрата), который менее токсичен, требует при синтезе смол меньших энергозатрат, увеличивает производительность реакторов и хранится практически бесконечно долго. Производство формконцентрата марки IГР–85 основано на высокоэкономичном процессе полной конверсии метанола на железо-молибденовом оксидном катализаторе в реакторах трубчатого вида. На выходе из реактора формальдегидно-воздушная смесь подается в абсорбционную колонну, где формальдегид поглощается раствором карбамида с образованием формалинового концентрата. Выходящий воздух с остатками формальдегида подается в каталитический конвертер для дожигания вредных веществ. Формконцентрат способен синтезировать смолы класса токсичности E1 и E0.

Карбамидоформальдегидные смолы представляют собой сиропообразные жидкости с концентрацией

$60\text{--}65 \%$ после отгонки воды под вакуумом (вакуумированные смолы). Данные смолы являются наиболее распространенными в деревообрабатывающей промышленности. Широкое применение таких смол и клеев на их основе обусловлено рядом преимуществ: высокая скорость отверждения, низкая стоимость клеев, высокая прочность клееного слоя, слабый запах и бесцветность клея.

К недостаткам *карбамидоформальдегидных* клеев следует отнести в первую очередь их ограниченную водостойкость и теплостойкость в пределах температур от -40 до $+60 \text{ }^\circ\text{C}$, наличие токсичного компонента — свободного формальдегида, значительную усадку клея, плохое порозаполнение и повышенную коррозионную опасность клеев. Эти недостатки обуславливают и область применения соответствующей клееной продукции — только в комнатных или защищенных от атмосферных воздействий условиях [2].

Для получения качественной конкурентоспособной продукции особое внимание необходимо уделять снижению токсичности древесных материалов, уменьшению расхода основных компонентов клея, разработке технологических процессов, обеспечивающих минимальную продолжительность склеивания при требуемой степени отверждения связующего. Учитывая потребность промышленности в использовании низкотоксичных клеев, эффективным способом создания таких клеев является наполнение и модификация синтетических смол.

Как в процессе прессования плитных материалов, так и при эксплуатации изделий происходит выделение формальдегида, оказывающего вредное воздействие на человека. На интенсивность его выделения оказывают влияние следующие факторы: содержание свободного формальдегида, количество добавляемого связующего, способ прессования, влажность осмоленной стружки или шпона, температура и продолжительность прессования, условия эксплуатации изделий из них. В настоящее время к санитарной характеристике плит предъявляются все более жесткие требования. В соответствии с ГОСТ 10632 содержание вредных химических веществ, выделяемых плитами в производственных помещениях, не должно превышать ПДК для воздуха рабочей зоны $0,3 \text{ мг/м}^3$, а содержание вредных химических веществ, выделяемых плитами в условиях эксплуатации, не должно превышать $0,003 \text{ мг/м}^3$.

Содержание свободного формальдегида в готовой продукции определяют в производственных условиях по ГОСТ 27678–88 перфораторным методом (более точным) и методом газового анализа EN 717 (более оперативным). Свободный формальдегид, выделяющийся из фанеры, изготовленной с применением клеев на основе карбамидоформальдегидных смол и определяемый перфораторным методом, составляет $3\text{--}6 \text{ мг}$ в 100 г продукции при норме до 8 мг в 100 г . Для плит-

ных материалов класса E0 этот норматив в странах Евросоюза снижен до 4 мг/100 г продукции.

В России разработано большое количество низкомолекулярных карбамидоформальдегидных смол различных марок: КФ–НП, КФ–60П, КФ–А, КФ–МТ, КФ–МТ–15, КФ–МТ–15КП, КФ–МТ–ПП, КФ–МТУ, КФС–1, КФ–НФП, КФ–015, КФ–015 М, КФ–02, КФ–02Э, КФ–МНП, КФ–53Д и других, но молярное отношение карбамида к формальдегиду (К : Ф) в перечисленных смолах колеблется в пределах от 1:1,3 до 1:1,12. Их использование позволяет получать продукцию класса E2, а для отдельных марок фанеры — E1. Среди перечисленных смол есть вакуумированные КФ–НФП, КФ–МТ и другие (сухой остаток 63 % и более), полувакуумированные и невакуумированные смолы КФ–60П, КФ–02Э, КФ–53Д, КФ–НВ, СКФ–НМ и другие (содержание сухого остатка от 50 до 60 %). Содержание свободного формальдегида в этих смолах составляет, в зависимости от марки, 0,3 % (КФ–МТ, КФ–А), в отдельных марках — 0,1 % (КФ–НП).

Опыт использования отечественных низкомолекулярных карбамидоформальдегидных смол с молярным соотношением карбамида и формальдегида 1:1,2...1,25 показал, что они пригодны для использования в качестве связующего при производстве ДСП и фанеры. Так, вакуумированная смола КФ–НФП и полувакуумированные смолы КФ–60П, КФ–Н–54, КФ–НВ, КФ–НП позволяют изготавливать плитные материалы, обеспечивая классы токсичности E1 и E2. Однако при использовании разработанной ООО «ЦНИИФ» смолы КФ–НФП отмечается целый ряд проблем: сложность синтеза смолы, невозможность ее транспортировки ввиду ограниченной жизнеспособности (срока хранения), практической непригодности для фанерных предприятий, использующих холодную подпрессовку пакетов шпона, снижение производственной мощности цехов, а самое главное — снижение прочности склеивания. Такими же недостатками обладают смолы марок КФ–МТ, КФ–МТ–У, КФ–МТ–15 в производстве фанеры, хотя они и обеспечивают снижение токсичности до 10 мг на 100 г абсолютно сухой фанеры [3].

Разработаны новые виды отечественных карбамидоформальдегидных смол КФ–А, КФ–115–53, КФ–115–55, синтезированные без сточных вод методом глубокой конденсации в кислой среде. Однако при производстве таких смол отмечается высокая загазованность воздуха метанолом (до 100 мг/м³ при пределе допустимой концентрации 0,5 мг/м³).

Анализ результатов исследований [6–10] показывает, что наибольший интерес для разработчиков современных качественных смол представляют химически активные вещества, вступающие в реакцию с формальдегидом и снижающие содержание ядовитых веществ. Такими эффективными модификаторами карбамидоформальдегидных смол могут быть продукты сульфитно-целлюлозного производства, в частности лигносульфонаты.

Введение в клеящие составы на основе карбамидоформальдегидных смол продуктов сульфитно-целлю-

лозного производства позволяет улучшить технологические свойства клеев, а именно ускорить процесс отверждения, увеличить прочность клеевого соединения и снизить содержание свободного формальдегида в готовой продукции [1–3].

Уменьшение токсичности фанеры [21–23] до уровня, соответствующего требованиям Европейского стандарта (EN 717-2), является одной из основных проблем фанерного производства. Эта проблема решается путем взаимодействия лигносульфонатов с карбамидоформальдегидной смолой, что и стало целью данной работы, выполненной в Санкт-Петербургском государственном лесотехническом университете.

Методика проведения исследований. Испытания проводили в соответствии с ГОСТ 27678 (определение свободного формальдегида в готовой продукции).

Для обоснования снижения токсичности готовой продукции проведен многофакторный эксперимент по склеиванию березового шпона толщиной 1,15 и 1,8 мм на модифицированной лигносульфонатами карбамидоформальдегидной смоле КФ–МТ–15. Исследованию подлежали: содержание лигносульфонатов в смоле, продолжительность выдержки клеевой композиции и расход клея.

Постоянные и переменные факторы представлены в табл. 1, 2.

Качество фанеры оценивали содержанием свободного формальдегида в готовой продукции (*m*, мг/100 г абс. сухой фанеры). Испытания проводили в соответствии с ГОСТ 9624 (физико-механические свойства фанеры). Исследования проводили по известным методикам [5; 14].

Определению подлежали прочность клеевого соединения при статическом изгибе и при скалывании по клеевому слою.

Обработка результатов эксперимента проводилась методами математической статистики.

Известно, что метоксильные группы, содержащиеся в лигносульфонатах, в определенных условиях способны взаимодействовать с формальдегидом (рис. 1), поэтому возможно связывание свободного формальдегида [11–13].

Таблица 1

Постоянные факторы эксперимента

Наименование фактора	Единица измерения	Значение
Порода древесины	–	Береза
Влажность шпона	%	8,0
Толщина фанеры	мм	6,5
Вязкость клея	с	100
Концентрация клея	%	66
Температура плит пресса	°С	130
Давление прессования	МПа	1,60
Температура окружающей среды	°С	20±2

Переменные факторы и уровни их варьирования

Наименование фактора	Уровни варьирования		
	нижний	средний	верхний
Содержание лигносульфонатов в смоле (n , мас. ч.)	5	10	15
Продолжительность выдержки клеевой композиции ($\tau_{\text{выд. кл.}}$, час)	2	6	10
Расход клея (R , г/м ²)	100	105	110
Температура плит пресса (T , °C)	125	130	135



Рис. 1. Реакция формальдегида со структурной единицей лигносульфоната

Для оценки характера действия лигносульфонатов снята спектрограмма ИК-спектра поглощения смолы марки КФ-МТ-15 без модификатора и с модификатором (рис. 2). Исследовалась клеевая композиция, содержащая 10 мас. ч. модификатора и 90 мас. ч. смолы.

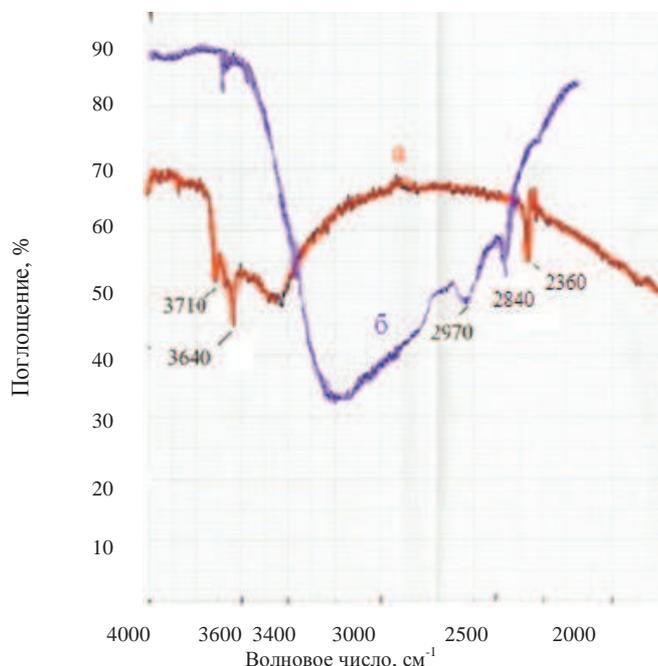


Рис. 2. ИК-спектры клея на основе смолы КФ-МТ-15: а) с 10 мас. ч. лигносульфонатов; б) без лигносульфонатов

Анализ полученных спектрограмм показал наличие изменений в структуре клеевой композиции в результате введения модификатора. Эти изменения проявились в области спектра 2 360 см⁻¹ и 3 640...3 710 см⁻¹.

Так, в области спектра 3 640...3 710 см⁻¹ происходило смещение максимума в область более высоких частот. Такое изменение в спектрах происходит в результате упрочнения связи между молекулами связующего, так как считается, что смещение максимума до 15 см⁻¹ соответствует увеличению энергии связи молекул связующего на $1,86 \cdot 10^3$ Дж/моль. Кроме смещения в области 3 640...3 710 см⁻¹, характерного для валентных колебаний ОН-групп, происходило уменьшение интенсивности полосы и изменение контура — полоса увеличивалась в области 2 840 и 2 970 см⁻¹. Спектральный анализ показывает, что в результате введения предлагаемых модификаторов ускоряется перераспределение валентных колебаний ОН-связей с разрывом межмолекулярных и увеличением внутримолекулярных связей, которым отвечает новый максимум в этой области спектра. Спектральный анализ подтвердил, что лигносульфонат является реакционноспособным веществом, способным связывать свободный формальдегид.

Результаты исследований и их анализ. Для обоснования снижения содержания свободного формальдегида в готовой продукции проведен многофакторный эксперимент по склеиванию березовой фанеры в условиях ООО «Леспром СПб». Склеенную фанеру испытывали на содержание свободного формальдегида в готовой продукции. Зависимость содержания свободного формальдегида в фанере от продолжительности выдержки клеевой композиции, содержания лигносульфонатов в смоле и расхода клея (рис. 3) описывается уравнением регрессии (1):

$$m = 3,830 - 0,004 n - 0,0183 \tau_{\text{выд. кл.}} + 0,0254 R \quad (1)$$

при 5 мас. ч. $\leq n \leq 15$ мас. ч.; 2 час $\leq \tau_{\text{выд. кл.}} \leq 10$ час; 100 г/м² $\leq R \leq 110$ г/м²,

где m — содержание свободного формальдегида в фанере, $мг/100 г$ абс. сухой фанеры; n — содержание лигносульфонатов в смоле, $мас. ч.$; $\tau_{выд. кл.}$ — продолжительность выдержки клеевой композиции, $час$; R — расход клея, $г/м^2$.

Анализируя результаты исследований (рис. 3), можно сделать вывод, что введение лигносульфонатов в карбамидоформальдегидную смолу марки КФ-МТ-15 снижает содержание свободного формальдегида в готовой продукции, так как метоксильные группы, содержащиеся в лигносульфонатах, взаимодействуют с формальдегидом и тем самым связывают свободный формальдегид.

Для обоснования режимов склеивания и увеличения прочности готовой продукции проведен многофакторный эксперимент по склеиванию березовой фанеры в условиях ООО «Леспром СПб». Склеивание производили в условиях фанерного завода в соответствии с принятым на предприятии технологическим регламентом. Склеенную фанеру испытывали на прочность при

статическом изгибе ($\sigma^{изг}$, МПа) и на скалывание по клеевому слою ($\sigma^{скал}$, МПа).

В результате математико-статистической обработки экспериментальных данных получены уравнения регрессии (2), (3):

$$\sigma^{изг} = 40,763 + 0,527 n + 0,078 T, \quad (2)$$

$$\sigma^{скал} = 2,370 + 0,0032 n - 0,0057 T \quad (3)$$

при $5 мас. ч. \leq n \leq 15 мас. ч.$; $125^{\circ}C \leq T \leq 135^{\circ}C$, где $\sigma^{изг}$ — прочность фанеры при статическом изгибе, МПа; $\sigma^{скал}$ — предел прочности фанеры при скалывании, МПа; n — содержание лигносульфонатов в смоле, $мас. ч.$; T — температура плит пресса, $^{\circ}C$.

Графическая зависимость прочности при изгибе и скалывании от влияющих факторов представлена на рис. 4, 5.

Полученные уравнения регрессии, связывающие прочность клеевого соединения с влияющими факторами, позволяют определить рациональные режимы склеивания шпона модифицированным лигносульфонатом клеем на основе смолы КФ-МТ-15.

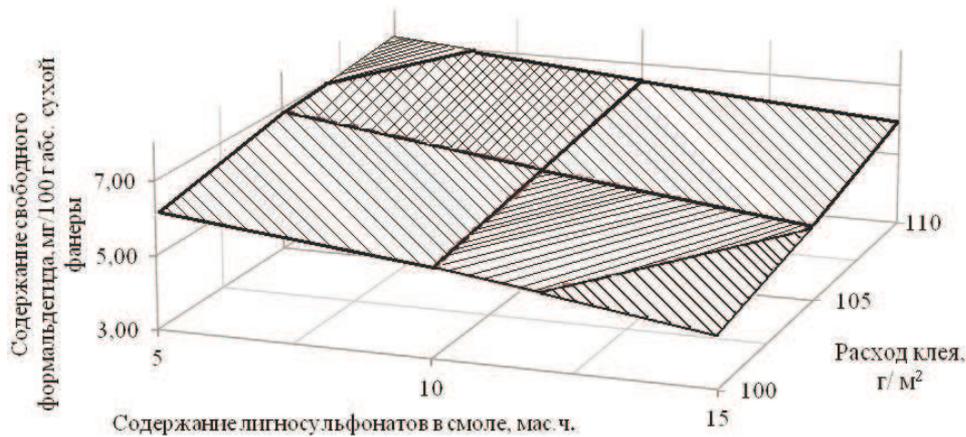


Рис. 3. Зависимость содержания свободного формальдегида в фанере от содержания лигносульфонатов в смоле и расхода клея

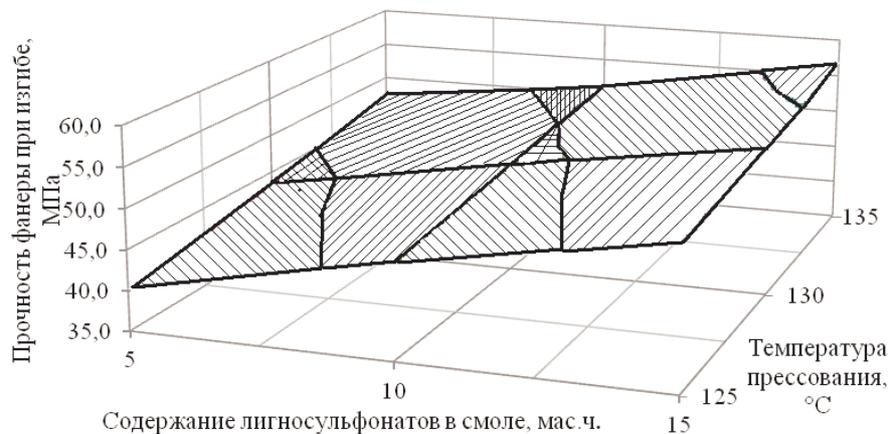


Рис. 4. Зависимость прочности фанеры при изгибе от содержания лигносульфонатов в смоле и температуры прессования

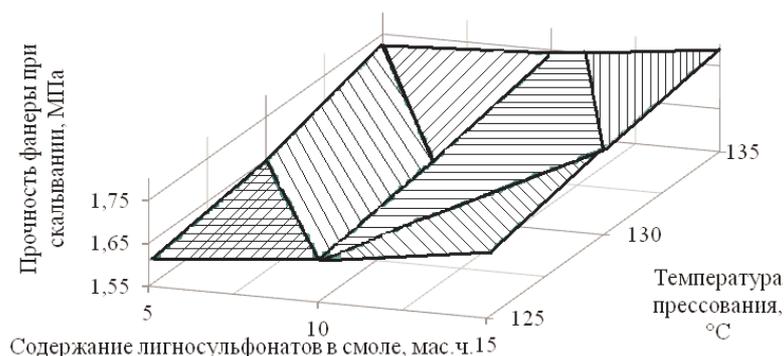


Рис. 5. Зависимость прочности фанеры при скальвании от содержания лигносульфонатов в смоле и температуры прессования

Анализируя результаты исследования (рис. 4, 5), можно сделать вывод, что вследствие сетчатой структуры и образования новых углерод-углеродных связей макромолекулы лигносульфонатов встраиваются в молекулу полимера карбаминоформальдегидной смолы, образуя пространственно-разветвленную структуру, что ведет к повышению прочности клеевого соединения.

Выводы

Технические лигносульфонаты благодаря своим клеящим и поверхностно-активным свойствам обладают способностью снижать содержание свободного формальдегида в готовой продукции за счет химического взаимодействия лигносульфоната с формальдегидом с 8,0 до 3,0 мг/100 г абс. сухой фанеры вследствие сетчатой структуры и образования новых углерод-углеродных связей. Макромолекулы лигносульфонатов встраиваются в молекулу полимера карбаминоформальдегидной смолы, образуя пространственно-разветвленную структуру, что ведет также к повышению прочности клеевого соединения.

Литература

1. Варанкина Г.С., Чубинский А.Н. Снижение токсичности древесных плитных материалов. М.: ЛесПромИнформ, 2011. № 1 (75). С. 32–35.
2. Кондратьев В.П., Кондращенко В.И. Синтетические клеи для древесных материалов. М.: Научный мир, 2004. 520 с.
3. Кондратьев В.П. Новые виды экологически чистых синтетических смол для деревообработки // Деревообрабатывающая промышленность. 2002. № 4. С. 10–12.
4. Дубина А.В., Марцель В.Н. Использование лигносульфонатов для очистки сточных вод, содержащих компоненты карбаминоформальдегидных смол // Вестн. Витеб. гос. технол. ун-та. 2014. № 27. С. 141–145.
5. Чубинский А.Н. Формирование клеевых соединений древесины. СПб.: СПбГУ, 1992. 164 с.
6. Коврижных Л.П., Бейль А.И. Моделирование процесса поликонденсации ЛСТ и карбамида // Изв. вузов - Лесной журнал. 1998. № 6. С. 101–106.
7. Коврижных Л.П., Леонович А.А. Гидроксиметилирование лигносульфонатов для синтеза лигнокарбаминоформальдегидных смол // Журнал прикладной химии. 1998. Т. 71, № 3. С. 491–495.
8. Эльберт А.А., Предеина Н.И., Коврижных Л.П. Использование модифицированных лигносульфонатов при синтезе карбамидных смол // Изв. вузов - Лесной журнал. 1993. № 1. С. 88–90.
9. Bialski A.M., Bradford H., Lewis N.G., Luthe C.E. Lignosulfonate polymerization - effect of cross-linking agents // J. Appl. Polymer Sci. 1986. Vol. 31. P. 1363-1372.
10. Wotten A.L., Sellers T., Paridah Md. Tahir. Reaction of formaldehyde with lignin // Forest Products J. 1988. Vol. 38, № 6. P. 45-46.
11. Богомолов Б.Д., Соколова А.А. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков. М., 1989. 360 с.
12. Дейнеко И.П. Утилизация лигнинов: достижения, проблемы и перспективы // Химия растительного сырья. 2012. № 1. С. 5-20.
13. Непенин Н.Н. Технология целлюлозы. Производство сульфитной целлюлозы. 2-е изд. М.: Лесная промышленность, 1976.
14. Чубинский А.Н., Сергеевичев В.В. Моделирование процессов склеивания древесных материалов. СПб.: Изд. дом «Герда», 2007. 176 с.
15. Chung-Yun Hse, Feng Fu, Hui Pan. Melamine-modified urea formaldehyde resin for bonding particleboards // Forest products journal. 2012. Vol. 58, № 4. P. 16–19.
16. 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 DOI 10. 2014. P. 35–41.
17. Mariusz L. Improved Water Resistance and Adhesive Performance of a Commercial UF Resin Blended with Glutaraldehyde // The Journal of Adhesion, April. 2006. P. 25–30.
18. Remonini C., Pizzi A. Foro Compensate Improved waterproofing of UF Plywood adhesives by melamine salts as glue mix hardeners: System performance optimization // Holzforsch und Holzververt. 1997. Vol. 1. P. 11–15.
19. Tsarev G., Matyushenkova E. Exclusive wood protection // Russian Forestry Review 2008. № 3. P. 79.
20. Matyushenkova E. The wood protection technique in Russia // Russian Forestry Review. 2008. № 3. P. 76-78.
21. Varankina G.S., Chubinsky A.N. Modification of urea - formaldehyde resins shungite sorbents // Development and modernization of production. International conference on production engineering. Bihac: Bihac University, 2013. P. 1-4.
22. Varankina G.S., Vysotskii A.V. Effective low - toxic aluminosilicate fillers for phenol - formaldehyde adhesives for plywood and particleboard // Adhesives in woodworking Industry. Zvolen, 1997. P. 114-120.
23. Chauzov K., Varankina G. Investigation on gluing Larch Wood by modified. glue. Development and modernization of production // International conference on production engineering. Bihac: Bihac University, 2014. P. 10-16.

References

1. Varankina G.S., Chubinskij A.N. Reduced toxicity of wood plate materials. M.: LesPromInform, 2011. № 1 (75). P. 32-35.
2. Kondrat'ev V.P., Kondrashhenko V.I. Synthetic adhesives for wood-based materials. M.: Nauchnyj mir, 2004. 520 p.
3. Kondrat'ev V.P. New types of environmentally friendly resins for wood // *Derevoobrabatvayushhaja promyshlennost'* (Woodworking industry). 2002. № 4. P. 10-12.
4. Dubina A.V., Marcul' V.N. The use of lignosulphonates for wastewater containing components urea-formaldehyde resins // *Vestnik of Vitebsk State Technological University*. 2014. № 27. P. 141-145.
5. Chubinskij A.N. Formation of adhesive joints of wood. SPb.: SPbGU, 1992. 164 p.
6. Kovrizhnyh L.P., Bejl' A.I. Modeling process LST condensation and urea // *Bulletin of higher educational institutions. Lesnoy zhurnal*. 1998. № 6. P. 101-106.
7. Kovrizhnyh L.P., Leonovich A.A. Hydroxymethylation lignosulfonates for synthesis ligno urea-formaldehyde resins // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 1998. T.71, № 3. P. 491-495.
8. Jel'bert A.A., Predeina N.I., Kovrizhnyh L.P. The use of modified lignosulfonates in the synthesis of urea resins // *Bulletin of higher educational institutions. Lesnoy zhurnal*. 1993. № 1. P. 88-90.
9. Bialski A.M., Bradford H., Lewis N.G., Luthe C.E. Lignosulfonate polymerization - effect of cross-linking agents // *J. Appl. Polymer Sci.* 1986. Vol. 31. P. 1363-1372.
10. Wotten A.L., Sellers T., Paridah Md. Tahir. Reaction of formaldehyde with lignin // *Forest Products J.* 1988. Vol. 38, № 6. P. 45-46.
11. Bogomolov B.D., Sokolova A.A. Processing of sulfate and sulfite liquors. M., 1989. 360 p.
12. Dejneko I.P. Lignins disposal: achievements, problems and prospects // *Himija rastitel'nogo syr'ja*. 2012. № 1. P. 5-20.
13. Nepenin N.N. Cellulose technology. Production of sulphite pulp. 2-e izd. M.: Lesnaja promyshlennost', 1976.
14. Chubinskij A.N., Sergeevichev V.V. Modelling of processes of bonding wood materials. SPb.: Izd. dom «Gerda», 2007. 176 p.
15. Chung-Yun Hse, Feng Fu, Hui Pan. Melamine-modified urea formaldehyde resin for bonding particleboards // *Forest products journal*. 2012. Vol. 58, № 4. P. 16-19.
16. 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* DOI 10. 2014. P. 35-41.
17. Mariusz L. Improved Water Resistance and Adhesive Performance of a Commercial UF Resin Blended with Glutaraldehyde // *The Journal of Adhesion*, April. 2006. P. 25-30.
18. Remonini S., Pizzi A. Foro Compensate Improved waterproofing of UF Plywood adhesives by melamine salts as glue mix hardeners: System performance optimization // *Holzforsch und Holzververt*. 1997. Vol. 1. P. 11-15.
19. Tsarev G., Matyushenkova E. Excusive wood protection // *Russian Forestry Review* 2008. № 3. P. 79.
20. Matyushenkova E. The wood protection technique in Russia // *Russian Forestry Review*. 2008. № 3. P. 76-78.
21. Varankina G.S., Chubinsky A.N. Modification of urea - formaldehyde resins shungite sorbents // *Development and modernization of production. International conference on production engineering*. Bihac: Bihac University, 2013. P. 1-4.
22. Varankina G.S., Vysotskii A.V. Effective low - toxic aluminosilicate fillers for phenol - formaldehyde adhesives for plywood and particleboard // *Adhesives in woodworking Industry*. Zvolen, 1997. P. 114-120.
23. Chauzov K., Varankina G. Investigation on gluing Larch Wood by modified. glue. Development and modernization of production // *International conference on production engineering*. Bihac: Bihac University, 2014. P. 10-16.