

ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ФАНЕРЫ ФСФ ПУТЕМ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК К СВЯЗУЮЩЕМУ¹

кандидат технических наук **А.А. Федотов**

кандидат технических наук, доцент **Т.Н. Вахнина**

магистрант **С.А. Котиков**

ФГБОУ ВО «Костромской государственный университет», г. Кострома, Российская Федерация

Совершенствование процесса производства водостойкой фанеры ФСФ актуально с начала ее производства, меняются только критерии повышения качества фанерной продукции. На настоящем этапе затраты на повышение качества фанеры не могут компенсироваться увеличением цены, требуется снижение затрат на производство. Рациональный способ улучшения эксплуатационных свойств – снижение температуры прессования и введение модифицирующих добавок, повышающих адгезионную и когезионную прочность фенолоформальдегидного связующего. Проблема заключается в том, что при снижении температуры прессования до 150 °С и ниже фенолоформальдегидное связующее не достигает стадии резита, что негативно влияет на прочность и водостойкость фанеры ФСФ. Для связывания свободных метилольных групп олигомера и увеличения числа активных центров в сетке отверждаемого фенольного связующего принято решение использования в клеевой композиции модифицирующих добавок. В работе исследованы прочностные характеристики фанеры ФСФ с применением девяти модифицирующих добавок. Расход модификаторов варьировался в интервале 0,25-1,5 % с шагом 0,25 %. Прессование велось при температуре 120 °С. Установлено улучшение предела прочности фанеры при скалывании по клеевому слою на 5-15 % (в сравнении с контрольными образцами без добавки модификатора) при использовании в качестве модифицирующих добавок к фенолоформальдегидному связующему водных растворов шестиводного хлорида алюминия, безводного хлорида магния, восьмиводного сульфата цинка, сульфосалициловой кислоты, диметилглиоксима при различной доле добавки. Также повышается предел прочности при статическом изгибе фанеры при использовании модификаторов с различной долей добавки.

Ключевые слова: фанера ФСФ, фенолоформальдегидное связующее, модифицирующие добавки, температура прессования, прочность, скалывание, статический изгиб

IMPROVING STRENGTH INDICATORS OF FSF PLYWOOD BY USING MODIFIING ADDITIVES TO BINDING AGENT²

PhD (Engineering) **A.A. Fedotov**

PhD (Engineering), Associate Professor **T.N. Vakhnina**

Master's degree student **S.A. Kotikov**

FSBEI HE "Kostroma State University", Kostroma, Russian Federation

Abstract

Improving the production process of FSF waterproof plywood has been relevant since the beginning of its production. Only the criteria for improving the quality of plywood products are changing. At the present stage, the costs of

¹ Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и администрации Костромской области в рамках научного проекта № 19-43-440001.

² The study was supported by The Russian Foundation for Basic Research and Administration of the Kostroma Region as part of a scientific project № 19-43-440001.

improving the quality of plywood cannot be compensated by an increase in prices. Reduction in production costs is required. A rational way to improve operational properties is to reduce pressing temperature and introduce modifying additives that increase adhesive and cohesive strength of phenol-formaldehyde binder. The problem is that when pressing temperature is reduced to 150 °C or lower, phenol-formaldehyde binder does not reach the resite stage. It negatively affects the strength and water resistance of FSF plywood. It was decided to use modifying additives in the adhesive composition to bind free methylol groups of the oligomer and increase the number of active sites in the curable phenolic binder network. The strength properties of FSF plywood with the use of nine modifying additives have been investigated. The consumption of modifiers varied in the range of 0.25-1.5 % in increments of 0.25 %. Pressing was carried out at a temperature of 120 °C. An improvement in the tensile strength of plywood when shearing on the adhesive layer was found to be 5-15 % (in comparison with control samples without the addition of a modifier) when aqueous solutions of hexavalent aluminum chloride, anhydrous magnesium chloride, eight-zinc zinc sulfate, sulfosalicylic acid, dimethylglyoxime with a different proportion of additives were used as modifying additives to phenol-formaldehyde binder. Tensile strength under static bending of plywood is also increased when using modifiers with different proportion of additives.

Keywords: FSF plywood, phenol-formaldehyde binder, modifying additives, pressing temperature, strength, chipping, static bending

Введение

Объемы производства и потребления водостойкой фанеры ФСФ продолжают увеличиваться, растущие требования потребителей ставят новые задачи, поэтому перед производителями фанеры (как и других композитов на основе древесины) стоит непростая задача совершенствования свойств готовой продукции при условии снижения себестоимости. Традиционный подход к решению данной задачи – модификация фенолоформальдегидной смолы на стадии синтеза или перед нанесением связующего на шпон. Используются способы замены части фенола на лигнин или производные лактозы в процессе синтеза смолы [3, 6, 11]. Модификация смолы в готовом виде более предпочтительна вследствие гибкости и простоты реализации процесса. В цикле работ ученых Санкт-Петербургской лесотехнической академии исследуется влияние модифицирующих добавок в смолу (до 10-15 %): пектола, лигносульфонатов технических, шлама холодного отстоя, черных сланцев, угольной пыли электрофильтров (последних до 1-1,8 %), благодаря которым снижается продолжительность отверждения клея, снижается содержание свободного формальдегида в фанере, существенно повышается прочность готовой продукции за счет увеличения доли мостиковых фрагментов. Введение данных добавок позволяет снизить себестоимость готовой продукции и утилизировать отходы алюминиевого и целлюлозно-бумажного производств [7, 24].

Повышению прочностных и экологических свойств фанеры с одновременным снижением энергоемкости производства благодаря снижению времени прессования способствует модификация меламинокарбамидоформальдегидными смолами с введением комбинированного отвердителя (раствора двуххромовокислого натрия, карбамида в воде) [25]. Для ускорения отверждения фенолоформальдегидной смолы могут использоваться ускорители отверждения (2-гидроксиметилфенол и 4-гидроксиметилфенол) [1]. Улучшению прочностных свойств также способствует модификация ФФС шунгитовыми сорбентами [15] и алюмосиликатами [17]. Прочность и водостойкость готовой фанеры улучшается при введении в связующее фурфуролацетонового мономера ФА [9].

В исследованиях российских и зарубежных ученых в качестве модификатора ФФС используются пероксид водорода [8], винная кислота, хлорид железа III, фталевый ангидрид и экстракт квебрахо [10], порошок коры [5], танины из коры [2]. Помимо модификации самого связующего известна поверхностная модификация шпона 5 %-м раствором пероксида водорода [12], однако данный способ не является экономически эффективным вследствие введения дополнительной технологической операции.

Известны исследования, посвященные производству фанеры ФСФ из шпона лиственницы при пониженной температуре прессования (ниже

100 °С) [29], однако результаты получены при повышенном расходе связующего (140-150 г/м²), а в составе модифицирующей добавки содержится дорогостоящий резорцин.

Из работ, где рассматривалась фанера из березового шпона, только в работах Я. Седлячека с коллегами [8] и Р. Мирски [4] удалось уменьшить температуру прессования фанеры с сохранением (а во втором случае – с повышением) свойств фанеры ФСФ. В работе научного коллектива Я. Седлячека положительный эффект достигается при использовании в качестве модификатора пероксида водорода, в работе Р. Мирски с коллегами – спиртов и сложных эфиров. При этом в обеих работах также наблюдался высокий расход связующего – 140-160 г/м², что непременно отразится на экономической составляющей готовой фанеры.

Целью данного исследования является разработка способа повышения прочностных показателей фанеры ФСФ, изготавливаемой при сниженной температуре прессования, путем углубления процесса структурообразования за счет использования модифицирующих добавок к связующему.

Необходимым условием повышения прочности является формирование правильной пространственной структуры фенольного связующего в пределах клеевого слоя и на границе «клеевой слой – шпон», имеющего последовательное чередование звеньев и сшивок. Обеспечение когезионной прочности было бы достаточно легко реализуемой задачей при реализации теоретической модели отвержденного ФФС, когда весь клеевой слой можно рассматривать как одну гигантскую макромолекулу из олигомерных цепей и пространственных сшивок. В идеальном блок-полимере клеевого шва нет (а вернее, не должно быть) несшитых макромолекул и свободных активных группировок, которые могут реагировать с сорбируемой из внешней среды влагой и образовывать растворимую золь-фракцию. Задача усложняется из-за того, что реальный фенолоформальдегидный полимер, отвержденный при пониженной температуре, имеет дефекты пространственной структуры. Следует отметить, что обусловлены они не только недостаточно глубокой степенью поликонденсации, но и особенностями строения фенолоформальдегидного оли-

гомера. Еще на стадии синтеза ФФС олигомер построен из глобул, наращивающих свои размеры в процессе конденсации. Химические связи формируются между скрученными цепями [13]. Коллоидная природа связующего усложняет процессы межфазного взаимодействия.

Большое влияние на характер адгезионного взаимодействия оказывает смачивание фенольным связующим шпона (подложки) и его растекаемость. Теоретические модели смачиваемости подложки клеем построены из условия растекания капли на поверхности идеального плоского тела [14]. Однако в реальных условиях многие факторы влияют на смачиваемость шпона связующим – его влажность, шероховатость поверхности, наличие макродефектов, адсорбция компонентов клея на подложке и др. Вопросы микрореологии формирования клеевого шва разрабатывались в работах В.Е. Гуля с сотрудниками [16], Б.Д. Сумма и Ю.В. Горюнова [26] и др. Еще в 1980 г. А.С. Фрейдин и К.Т. Вуба отмечали как твердо установленный факт, что строение и свойства полимера в пограничных слоях отличаются от его объемных характеристик [28]. Однако, по мнению Г.М. Магомедова, в настоящее время для композитов все еще недостаточно разработаны концепции установления взаимосвязи структуры полимерной матрицы с макроскопическими физико-механическими свойствами композитов и их анизотропией [22].

Теоретические и экспериментальные исследования в области фазового разделения отверждающихся систем «связующее-наполнитель» представлены в работах [18, 23] и др. В исследованиях с использованием растровой электронной микроскопии подтверждена неоднородность неотвержденного олигомера в граничных слоях «полимер-наполнитель», для фенолоформальдегидных связующих установлена гетерофазная структура.

На рис. 1 представлена схема слоев клеевого соединения связующего и шпона. Структурирование клеевого шва происходит еще до приложения температуры и давления в прессе для горячего прессования. Глобулы фенольного олигомера, не связанные поперечными сшивками, мигрируют к шпону, ориентируясь полярными группами к полярным группам древесных составляющих.

Как только расстояние между макромолекулами клея и древесины станет меньше 0,5 нм, начнут действовать ванн-дер-ваальсовы силы и установится адсорбционное равновесие. Концентрация фенольного олигомера в поверхностном нано-слое 2 увеличивается из-за проникновения низкомолекулярной фракции в поры и лучильные трещины древесного шпона 1. Растекаемость в граничном слое ухудшается из-за наличия микронеровностей поверхности, которые ограничиваются 200 мкм для березового шпона и 320 мкм для шпона хвойных пород. Процесс проникновения олигомера в микро- и макронеровности поверхности шпона формирует механическую составляющую адгезионного взаимодействия. Но синергия склеивания возникает при приложении температуры и давления в прессе и формировании ковалентных связей адгезионного и когезионного характера.

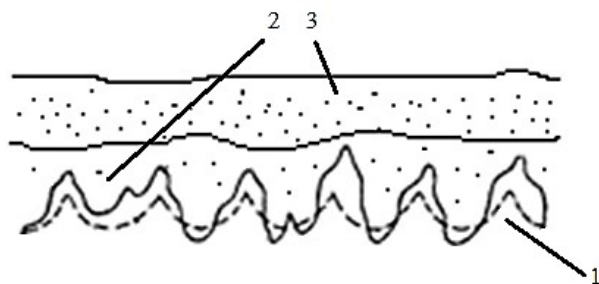


Рис. 1. Схема клевого соединения:
1 – шпон; 2 – граничный слой связующего;
3 – внутренний слой связующего

Для создания более равномерного клевого слоя необходимо формирование структуры с меньшим размером глобул и более равномерным распределением поперечных сшивок и узлов пространственной сетки отверждаемого связующего. В работе выдвинуто предположение, что равномерность пространственной сетчатой сетки отвержденного фенолоформальдегидного полимера можно обеспечить путем введения в фенольное связующее комплексообразователей, способных формировать разветвленную пространственную структуру. Такими модификаторами могут быть соли, содержащие ионы Al^{+3} , Fe^{+3} , Fe^{+2} , Zn^{+2} и др.

Активные комплексообразователи образуют комплексы с группами OH . В водных растворах солей металлов-комплексообразователей вокруг центрального иона металла образуются гидрат-ионы [20]. Ионы OH , входящие во внутреннюю сферу комплекса, могут взаимодействовать с другими гидроксилами посредством смежных оксостомиков. В результате взаимодействия образуется разветвленная структура пространственных связей полимера.

Материалы и методы

В работе исследовалось влияние модифицирующих добавок (табл. 1) на прочностные свойства фанеры ФСФ с применением фенолоформальдегидного связующего на основе смолы СФЖ-3014 (ГОСТ 20907–2016). Добавка каждого модификатора варьировалась от 0,25 до 1,5 % от массы связующего (с шагом 0,25 %). Доля добавки модификаторов была ограничена 1,5 %, т. к. исследование выявило существенное ухудшение растекаемости связующего и появление гелеобразных точечных центров при увеличении доли добавки модификаторов свыше 1,5 %. Добавки вносились в растворе 20 %-й концентрации.

Изготавливалась пятислойная фанера на основе лущеного березового шпона номинальной толщиной 1,5 мм (ГОСТ 99-2016). Шпон предварительно высушивался до влажности (7 ± 1) %. После формирования пакета и нанесения связующего выполнялось горячее прессование в лабораторном гидравлическом прессе П100-400 при следующих постоянных факторах: температура прессования – 120 °С; время прессования – 5 мин; удельное давление прессования – 1,6 МПа; расход связующего – 100 г/м². Изготовленная фанера охлаждалась в течение 24 ч, затем раскраивалась на образцы для проведения испытаний на прочность при скалывании согласно ГОСТ 9624–2009. Перед проведением испытаний образцы выдерживались в кипящей воде при температуре 100 °С в течение 1 ч с последующим выдерживанием при комнатной температуре в течение (10 ± 1) мин.

Добавки, используемые для модификации ФФС при изготовлении фанеры ФФС

Вид модификатора	Химическая формула
Пероксид водорода (3 %-й водный раствор)	H_2O_2
Сульфат цинка восьмиводный (водный раствор)	$ZnSO_4 \cdot 8H_2O$
Железоаммонийные квасцы (водный раствор)	$NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
Хлорид магния безводный (водный раствор)	$MgCl_2$
Хлорид железа шестиводный (водный раствор)	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$
Хлорид алюминия шестиводный (водный раствор)	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$
Диметилглиоксим (в сухом виде и в виде суспензии)	$C_4H_8N_2O_2$
Сульфат алюминия восемнадцативодный (водный раствор)	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$
Сульфосалициловая кислота двухводная (водный раствор)	$C_7H_6O_6S \cdot 2H_2O$

Для проведения испытаний на растяжение использовали разрывную машину Р-5 (ГОСТ 28840), оборудованную клиновыми захватами. За результат испытания принимали среднее арифметическое показателя по пяти дублированным опытам. Прочность фанеры при статическом изгибе определялась согласно ГОСТ 9625–2013, испытывались четыре образца, два из них верхней пластью вверх, два – верхней пластью вниз. За результат определения прочности фанеры при статическом изгибе принимали среднее арифметическое показателей по испытаниям четырех образцов.

Результаты и обсуждение

Графические зависимости влияния доли добавки модификатора на предел прочности фанеры при скалывании по клеевому слою после кипячения в течение 1 ч представлены на рис. 2-4.

При тех же режимах был изготовлен контрольный образец фанеры ФФС без модификатора. Предел его прочности при скалывании по клеевому слою после кипячения в течение 1 ч составил 1,89 МПа, предел прочности при статическом изгибе вдоль волокон – 117,83 МПа.

На рис. 2 представлены результаты испытаний образцов с добавкой хлоридов алюминия, железа и магния на предел прочности фанеры при скалывании по клеевому слою. Улучшение значения показателя по сравнению с контрольным образцом достигается при введении шестиводного хлорида алюминия (доля добавки от 0,75 до 1,25 %). Хлорид магния при добавке в количестве 1,5 % повышает прочность фанеры при скалывании по клеевому шву. Хлорид железа не оказывает положительного влияния на показатель.

Из сульфосодержащих модификаторов положительно влияют на прочность фанеры при скалывании сульфосалициловая кислота при малых значениях добавок (0,25-0,6 %) и сульфат цинка при добавке в количестве 1,5 %. Одной из причин того, что добавка сульфосалициловой кислоты повышает прочность фанеры при скалывании, т. е. клеящую способность фенольного связующего, является то, что она относится к активным комплексообразователям [19], создающим соединения с ионами железа, в фенольной же смоле ионы Fe^{+2} содержатся в долях процента. Второй причиной положительного влияния добавки сульфосалициловой кислоты на создание более прочной структуры отвержденного связующего является то, что при нагревании до температуры плавления она отщепляет фенол.

Сульфосалициловая кислота представляет собой бесцветные игольчатые кристаллы, хорошо растворимые в воде. $C_7H_6O_6S \cdot 2H_2O$ кристаллизуется из воды в виде дигидрата с температурой плавления $T_{пл} = 120\text{ }^\circ\text{C}$ [21]. Полная термическая деструкция химически чистой безводной сульфосалициловой кислоты на фенол и салициловую кислоту наблюдается в интервале температур 177-180 °С. Однако следует отметить, что температура плавления сульфосалициловой кислоты зависит от «свежести» реактива. Только что высушенная кислота плавится при температуре около 180 °С. Если же ее некоторое время подержать на воздухе, то плавиться она будет уже примерно при 110 °С (именно такова температура плавления кислоты, поставляемой производителями для продажи). Двухводная сульфосалициловая кислота $C_7H_6O_6S \cdot 2H_2O$ начинает отщеплять фенол при температуре 110-120 °С.

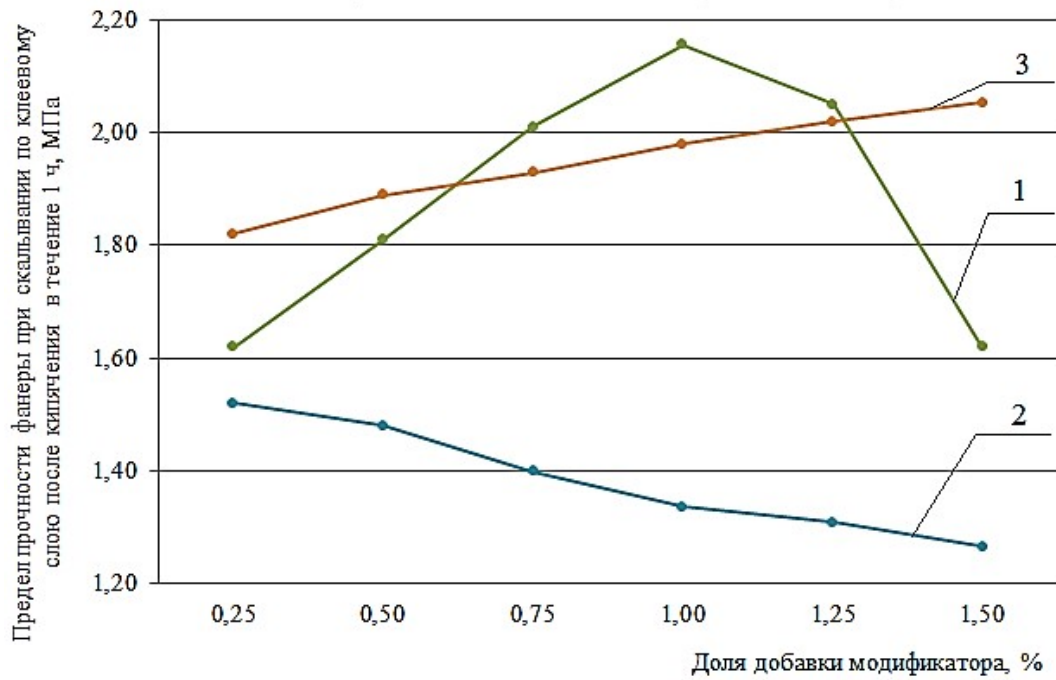


Рис. 2. Влияние доли добавки хлоридов алюминия, железа и магния на предел прочности фанеры при скальвании:
1 – AlCl₃·6H₂O; 2 – FeCl₃·6H₂O; 3 – MgCl₂

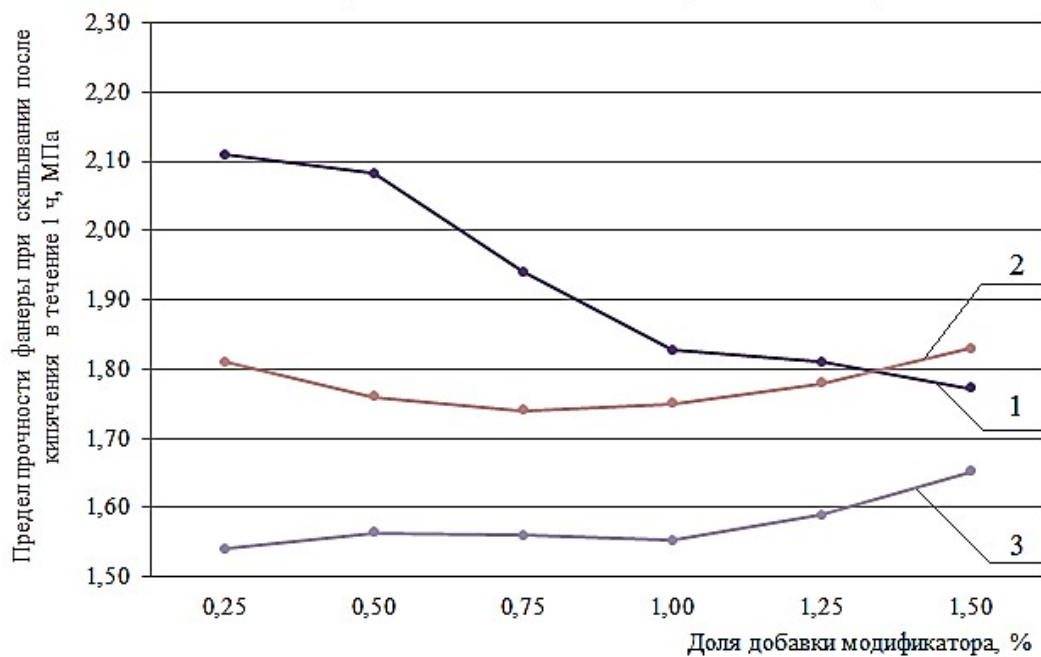


Рис. 3. Влияние доли сульфосодержащих добавок на предел прочности фанеры при скальвании:
1 – сульфосалициловая кислота; 2 – сульфат цинка восьмиводный;
3 – сульфат алюминия восемнадцативодный

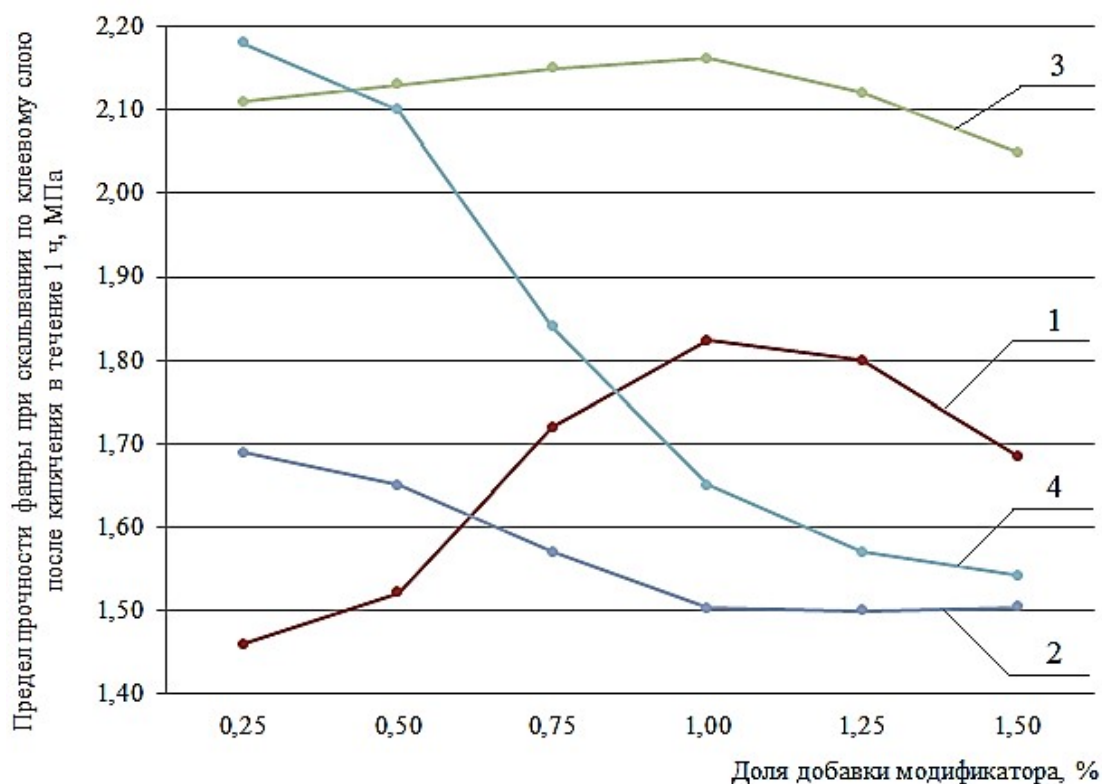


Рис. 4. Влияние доли добавки модификаторов на предел прочности фанеры при скалывании:
 1 – перексид водорода (3 %-й водный раствор), 2 – железоаммонийные квасцы,
 3 – диметилглиоксим (суспензия), 4 – диметилглиоксим (в сухом виде)

Таблица 2

Прочность при статическом изгибе образцов фанеры ФСФ на модифицированном связующем

Вид модификатора	Прочность при статическом изгибе, МПа, образцов на связующем с долей добавки модификатора, %					
	0.25	0.5	0.75	1.0	1.25	1.5
Перексид водорода H_2O_2	120.54	121.38	122.57	123.44	119.40	117.25
Сульфат цинка $ZnSO_4 \cdot 8H_2O$	133.96	131.90	126.13	124.10	122.41	123.50
Железоаммонийные квасцы $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	118.51	124.08	130.62	132.10	131.04	129.66
Хлорид магния $MgCl_2$	120.54	122.64	123.12	123.85	125.41	127.13
Хлорид железа $FeCl_3 \cdot 6H_2O$	127.64	126.71	126.10	124.68	116.34	108.05
Хлорид алюминия $AlCl_3 \cdot 6H_2O$	120.51	125.30	127.47	125.65	118.83	105.24
Диметилглиоксим $C_4H_8N_2O_2$ (в сухом виде)	130.51	128.48	124.38	119.25	108.51	93.53
Диметилглиоксим $C_4H_8N_2O_2$ (в виде суспензии)	139.20	137.98	128.92	120.99	114.37	110.73
Сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	120.51	119.41	116.51	113.67	112.54	111.57
Сульфосалициловая кислота $C_7H_6O_6S \cdot 2H_2O$	136.21	135.21	133.86	132.51	131.67	129.64
Контрольные образцы без добавки модификатора	117.83					

Опыт работ Л. Физера [27] по использованию сульфосалициловой кислоты в качестве модификатора синтетического связующего подтверждает, что данный модификатор работает при малых долях добавки.

Вызывает интерес то, что один из активных комплексообразователей – ион Al^{+3} – при наличии сульфо-аниона в сравнении с хлорсодержащим анионом не улучшает структурообразование связующего. Это свидетельствует о том, что роль ионов-комплексообразователей в формировании структуры отвержденного фенольного связующего более сложна, чем кажется на первый взгляд.

Классический модификатор фенольного связующего – пероксид водорода при увеличении доли добавки до 1 % повышает прочность фанеры при скалывании, однако результат хуже, чем для немодифицированного связующего. Следует отметить, что добавка пероксида водорода положительно сказывается на растекаемости связующего, пероксид практически не дает гелеобразных центров в приготовленном связующем. Наилучшие показатели при определении скалывания фанеры по клеевому шву дает диметилглиоксим, вносимый как в сухом виде, так и в виде суспензии. Диметилглиоксим относится к органическим лигандам. Для определения вида комплексов, образуемых с его участием в полимере, необходимо дальнейшее спектроскопическое исследование.

Результаты определения прочности фанеры при статическом изгибе представлены в табл. 2. Модификаторы групп хлор- и сульфосодержащих добавок, а также диметилглиоксим, повышающие прочность фанеры ФСФ при скалывании по клеевому шву, оказывают положительное влияние и на предел прочности фанеры при статическом изгибе.

Выводы

Добавка в связующее до 1 % хлоридов алюминия, железа и магния позволяет увеличить прочность фанеры при статическом изгибе в сравнении с контрольными образцами на немодифицированном связующем. Хлорид алюминия при доле добавки 0,75-1,0 % обеспечивает максимальную прочность фанеры при скалывании и один из самых

высоких значений прочности при статическом изгибе. Хлорид магния при доле добавки 1,25-1,5 % также позволяет на 5,8-8,5 % увеличить прочность фанеры при скалывании и на 6,0-7,6 % повысить прочность при статическом изгибе.

Из сульфосодержащих добавок наиболее эффективно повышает прочностные показатели фанеры сульфосалициловая кислота в количестве 0,25-0,5 %.

Добавка пероксида водорода дает более низкие значения прочности фанеры при скалывании, чем результаты контрольных образцов без модификатора; для показателя «прочность при статическом изгибе» пероксид водорода при доле добавки 0,5-1,5 % обеспечивает повышение. Однако его положительное влияние на прочность при статическом изгибе может объясняться лучшей растекаемостью связующего при нанесении на шпон и, как следствие – более равномерным клеевым швом.

Диметилглиоксим при доле добавки 0,25-0,5 % повышает прочностные показатели фанеры на 11-15 %, причем предпочтительнее его внесение в виде эмульсии для обеспечения более равномерно распределенной клеевой композиции.

В целом можно отметить, что наилучшие прочностные показатели обеспечиваются при использовании в качестве модификаторов диметилглиоксима и сульфосалициловой кислоты, что может объясняться их способностью создавать комплексные соединения, однако это предположение требует спектроскопического исследования. Влияние сульфосалициловой кислоты на прочностные показатели фанеры ФСФ объясняется отщеплением при нагреве в процессе прессования фенола, связывающего свободный формальдегид отверждающегося связующего. Хорошие показатели фанеры также обеспечивают хлориды активных комплексообразователей – железа и магния.

Повышение прочностных показателей фанеры, изготовленной на модифицированном связующем при пониженной температуре, экспериментально подтверждает выдвинутую гипотезу о влиянии данных добавок на углубление структурообразования фенолоформальдегидного связующего.

Библиографический список

1. Conner, A. H. Accelerated Cure of Phenol-Formaldehyde Resins: Studies With Model Compounds / A. H. Conner, L. F. Lorenz, K. C. Hirth // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2002. – Vol. 86. – no. 1. – P. 3256–3263. – DOI: 10.1002/app.11106.
2. Fortification of sulfited tannin from the bark of *Acacia mangium* with phenol–formaldehyde for use as plywood adhesive / Y. B. Hoong, M. T. Paridah, C.A. Luqman, M.P. Koh, Y.F. Loh // *Industrial Crops and Products*. – 2009. – Vol. 30. – P. 416–421. – DOI:10.1016/j.indcrop.2009.07.012.
3. Preparation of environmental friendly phenol-formaldehyde wood adhesive modified with kenaf lignin / M. H. Hussin, H. H. Zhang, N. A. Aziz [et al.] // *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*. – 2017. – Vol. 6. – P. 409–418. – DOI.org/10.1016/j.bjbas.2017.06.004.
4. Mirski, R. Potential of shortening pressing time or reducing pressing temperature for plywood resinated with PF resin modified using alcohols and esters / R. Mirski, D. Dziurka, J. Lecka // *European Journal of Wood and Wood Products*. – 2011. – Vol. 69. – no. 2. – P. 317–323. – DOI: 10.1007/s00107-010-0436-8.
5. Miyazaki, J. Effect of the addition of *Acacia mangium* bark on thermosetting of phenol–formaldehyde resin / J. Miyazaki, Y. Hirabayashi // *Wood Sci Technology*. – 2011. – Vol. 45. – P. 449–460. – DOI: 10.1007 / s00226-010-0342-6.
6. Synthesis and characterization of phenol-formaldehyde resin using enzymatic hydrolysis lignin // W. Qiao, S. Li. G. Guo, S. Han, S. Ren, Y. Ma // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2015. – Vol. 21. – P. 1417–1422.
7. Rusakov, D. S. Modification of Phenol- and Carbamide-Formaldehyde Resins by Cellulose By-products / D. S. Rusakov, G. S. Varankina, A. N. Chubinskii // *Polymer Science, Series D*. – 2018.– Vol. 11.– no. 1. – P. 33–38. – DOI: 10.1134/S1995421218010185.
8. Sedliacik, J. Technology of low-temperature production of plywood bonded with modified phenol–formaldehyde resin / J. Sedliacik, P. Bekhta, O. Potapova // *Wood research*. – 2010. – Vol. 55(4). – P. 124–130.
9. Ugryumov, S. A. The Use of Furan Oligomers for Modifying Phenol-Formaldehyde Resin in Plywood Industry / S. A. Ugryumov, R. V. Patrakov // *Polymer Science, Series D. Glues and Sealing Materials*. – 2011. – Vol. 4. – No. 1. – P. 38–40. – DOI: 10.1134/S1995421211010175.
10. Valyova, M. Modified phenol – phormaldehyde resins used for plywood gluing / M. Valyova, Y. Ivanova // *International Journal – Wood, Design & Technology*. – 2015. – Vol. 4. – no. 1. – P. 35–38.
11. Viswanathan, T. Whey modified phenol–Formaldehyde resins as plywood adhesives / T. Viswanathan, A. Toland // *Carbohydrate Polymers*. – 1991. – Vol. 15. – no. 1. – P. 41–49.
12. Yamamoto, A. Surface modification of birch veneer by peroxide bleaching / A. Yamamoto, A. Rohumaa, M. Hughes, T. Vuorinen, L. Rautkari // *Wood Sci Technology*. – 2017. – Vol. 51. – P. 85–95. – DOI: 10.1007/s00226-016-0880-7.
13. Аскадский, А. А. Физико-химия полимерных материалов и методы их исследования / А. А. Аскадский, М. Н. Попова, В. И. Кондращенко. – Москва : АСВ, 2015. – 408 с. – ISBN 978-5-4323-0072-0.
14. Берлин, А. А. Основы адгезии полимеров / А. А. Берлин, В. Е. Басин. – Москва : Химия, 1974. – 391 с.
15. Варанкина, Г. С. Анализ эффективности снижения токсичности и сокращения продолжительности склеивания древесных материалов различными модификаторами / Г. С. Варанкина // *Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии*. – 2015. – Вып. 210. – С. 138–148.
16. Гуль, В. Е. Структура и прочность полимеров / В. Е. Гуль. – Москва : Химия, 1978. – 327 с.
17. Модификация алюмосиликатами фенолоформальдегидных смол для склеивания фанеры / А. М. Иванов, Д. С. Русаков, Г. С. Варанкина, А. Н. Чубинский // *Клеи. Герметики. Технологии*. – 2017. – № 3. – С. 13–17.

18. Кобец, Л. П. Структурообразование в термореактивных связующих и матрицах композиционных материалов на их основе / Л. П. Кобец, И. С. Деев // Российский химический журнал. – 2010. – Т. LIV. – № 1. – С. 67–78.
19. Комплексные соединения в аналитической химии : Теория и практика применения / Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг, Г. Вюнш. – Москва : Мир, 1975. – 531 с.
20. Кукушкин, Ю. Н. Химия координационных соединений : учеб. пособие / Ю. Н. Кукушкин. – Москва : Высшая школа, 1985. – 455 с.
21. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – 6-е изд., пер. и доп. – Москва : Химия, 1989. – 448 с.
22. Магомедов, Г. Н. Особенности релаксационных свойств волокнистых, слоистых, гибридных и дисперсно-наполненных полимерных композитов : специальность 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения» : дис. ... д-ра физ.-мат. наук : защищена 21.04.2005 / Магомедов Гасан Мусаевич; Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук. – Москва, 2005. – 285 с.
23. Малинский, Ю. М. Исследование в области физикохимии гетерогенных полимерных систем : специальность 02.00.04 «Физическая химия» : автореф. дис. ... д-ра хим. наук / Малинский Юрий Михайлович ; Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова. – Москва, 1970. – 46 с.
24. Русаков, Д. С. Модификация фенолоформальдегидных смол отходами производства алюминия и целлюлозы / Д. С. Русаков, Г. С. Варанкина, А. Н. Чубинский // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2019. – № 2. – С. 130–140. – DOI: 10.17238/issn0536-1036.2019.2.130.
25. Соколова, Е. Г. Обоснование режимов склеивания шпона при производстве фанеры, изготовленной с применением модифицированной фенолоформальдегидной смолы / Е. Г. Соколова // Системы. Методы Технологии. – 2018. – № 4 (40). – С. 125–131. – DOI: 10.18324/2077-5415-2018-4-125-131.
26. Сумм, Б. Д. Физико-химические основы смачивания и растекания / Б. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов. – Москва : Химия, 1976. – 231 с.
27. Физер, Л. Реагенты для органического синтеза / Л. Физер, М. Физер. – Москва : Мир, 1970. – Т. 3. – 445 с.
28. Фрейдин, А. С. Прогнозирование свойств клеевых соединений древесины / А. С. Фрейдин, К. Т. Вуба. – Москва : Лесная промышленность, 1980. – 224 с.
29. Чубов, А. Б. Отверждение фенолоформальдегидной смолы при пониженной температуре / А. Б. Чубов, А. А. Залипаев // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. – 2003. – Вып. 170. – С. 105–109.

References

1. Conner A.H., Lorenz L.F., Hirth K.C. (2002) Accelerated Cure of Phenol-Formaldehyde Resins: Studies With Model Compounds. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 86. no. 1, pp. 3256-3263. DOI: 10.1002/app.11106.
2. Hoong Y.B., Paridah M.T., Luqman C.A., Koh M.P., Loh Y.F. (2009) Fortification of sulfited tannin from the bark of *Acacia mangium* with phenol-formaldehyde for use as plywood adhesive. *Industrial Crops and Products*. Vol. 30, pp. 416-421. DOI:10.1016/j.indcrop.2009.07.012.
3. Hussin M.H., Zhang H.H., Aziz N.A. (et al.) (2017) Preparation of environmental friendly phenol-formaldehyde wood adhesive modified with kenaf lignin. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*. Vol. 6, pp. 409-418. DOI.org/10.1016/j.bjbas.2017.06.004.
4. Mirski R., Dziurka D., Lecka J. (2011) Potential of shortening pressing time or reducing pressing temperature for plywood resinated with PF resin modified using alcohols and esters. *European Journal of Wood and Wood Products*. Vol. 69. no. 2, pp. 317-323. – DOI: 10.1007/s00107-010-0436-8.

5. Miyazaki J., Hirabayashi Y. (2011) Effect of the addition of Acacia mangium bark on thermosetting of phenol-formaldehyde resin. *Wood Sci Technology*. Vol. 45, pp. 449-460. DOI: 10.1007 / s00226-010-0342-6.
6. Qiao W., Li S., Guo G., Han S., Ren S., Ma Y. (2015) Synthesis and characterization of phenol-formaldehyde resin using enzymatic hydrolysis lignin. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. Vol. 21, pp. 1417-1422.
7. Rusakov D.S., Varankina G.S., Chubinskii A.N. (2018) Modification of Phenol- and Carbamide-Formaldehyde Resins by Cellulose By-products. *Polymer Science, Series D*. Vol. 11, no. 1, pp. 33-38. DOI: 10.1134/S1995421218010185.
8. Sedliacik J., Bekhta P., Potapova O. (2010) Technology of low-temperature production of plywood bonded with modified phenol-formaldehyde resin. *Wood research*. Vol. 55(4), pp. 124-130.
9. Ugryumov S.A., Patrakov R.V. (2011) The Use of Furan Oligomers for Modifying Phenol-Formaldehyde Resin in Plywood Industry. *Polymer Science, Series D. Glues and Sealing Materials*. Vol. 4, no. 1, pp. 38-40. – DOI: 10.1134/S1995421211010175.
10. Valyova M., Ivanova Y. (2015) Modified phenol – phormaldehyde resins used for plywood gluing. *International Journal – Wood, Design & Technology*. Vol. 4, no. 1, pp. 35-38.
11. Viswanathan T., Toland A. (1991) Whey modified Phenol-Formaldehyde resins as plywood adhesives. *Carbohydrate Polymers*. Vol. 15, no. 1, pp. 41-49.
12. Yamamoto A., Rohumaa A., Hughes M., Vuorinen T., Rautkari L. (2017) Surface modification of birch veneer by peroxide bleaching. *Wood Sci Technology*. Vol. 51, pp. 85-95. DOI: 10.1007/s00226-016-0880-7.
13. Askadskiy A.A., Popova M.N., Kondrashchenko V.I. *Fiziko-khimiya polimernykh materialov i metody ikh issledovaniya* [Physico-chemistry of polymeric materials and methods of their research]. Moscow, ASV, 2015. 408 p. (In Russian).
14. Berlin A.A., Basin V.E. *Osnovy adgezii polimerov* [Bases of adhesion of polymers]. Moscow, Chemistry, 1974. 321 p. (In Russian).
15. Varankina G.S. (2015) *Analiz effektivnosti snizheniya toksichnosti i sokrashcheniya prodolzhitel'nosti skleivaniya dreves-nyh materialov razlichnymi modifikatorami* [Analysis of the effectiveness of reducing toxicity and reducing the duration of bonding of wood materials with various modifiers]. *Izvestiya Sankt-Peterburgskoj lesotekhnicheskoy akademii* [Proceedings of the St. Petersburg forestry Academy], issue 210. pp. 138-148 (In Russian).
16. Gul' V.E. *Struktura i prochnost' polimerov* [Structure and strength of polymers]. Moscow, Chemistry, 1978. 327 p. (In Russian).
17. Ivanov A.M., Rusakov D.S., Varankina G.S., Chubinskij A.N. (2017) *Modifikaciya alyumosilikatami fenoloformal'degidnyh smol dlya skleivaniya fanery* [Modification with aluminosilicates of phenol-formaldehyde resins for plywood bonding]. *Klei. Germetiki. Tekhnologii* [Glues. Sealants. Technologies], no. 3. pp. 13-17 (In Russian).
18. Kobets L.P., Deev I.S. (2010) *Strukturoobrazovanie v termoreaktivnykh svyazuyushchikh i matritsakh kompozitsionnykh materialov na ikh osnove* [Structure formation in thermosetting binders and matrices of composite materials based on them]. *Rossiyskiy khimicheskij zhurnal* [Russian chemical journal], vol. LIV, no. 1. pp. 67-78 (In Russian).
19. Umland F., Yansen A., Tirig D., Vyunsh G. *Kompleksnye soedineniya v analiticheskoy himii : Teoriya i praktika primeneniya* [Complex compounds in analytical chemistry: Theory and practice of application]. Moscow: Mir, 1975. 531 p. (In Russian).
20. Kukushkin Yu. N. *Himiya koordinacionnyh soedinenij : uchebnoe posobie* [Chemistry of coordination compounds: tutorial]. Moscow: Vysshaya shkola [Higher school], 1985. 455 p. (In Russian).
21. Lurie Yu. Yu. *Spravochnik po analiticheskoy himii* [Handbook of analytical chemistry]. Moscow, Chemistry, 1989. 448 p. (In Russian).
22. Magomedov G.N. *Osobennosti relaksacionnyh svoystv voloknistykh, sloistykh, gibridnykh i dispersno-napolnennykh polimernykh kompozitov* : diss. dokt. fiz.-mat. nauk [Features of relaxation properties of fibrous, layered,

hybrid and dispersion-filled polymer composites. DSc (Physics and Mathematics) thesis]. Moscow, 2005. 285 p. (In Russian).

23. Malinskij Yu. M. *Issledovanie v oblasti fizikohimii geterogennyh polimernyh system* : Avtoref. diss. dokt. himich. nauk [Research in the field of physical chemistry of heterogeneous polymer systems. DSc (Chemistry) thesis abstract]. Moscow, 1970. 46 p. (In Russian).

24. Rusakov D.S., Varankina G.S., Chubinskij A.N. (2019) Modification of phenol-formaldehyde resins by wastes of aluminum and cellulose production. *Izvestiya vuzov. Lesnoy zhurnal* [Proceedings of higher educational institutions. Forest journal], no. 2, pp. 130-140. DOI: 10.17238/issn0536-1036.2019.2.130.

25. Sokolova E.G. (2018) The rationale for the modes of bonding veneer in the manufacture of plywood, manufactured using modified phenol-formaldehyde resin. *Systems. Methods. Technologies*, no. 4 (40), pp. 125-131. DOI: 10.18324/2077-5415-2018-4-125-131.

26. Summ B.D., Goryunov Yu.V. *Fiziko-himicheskie osnovy smachivaniya i rastekaniya* [Physical and chemical bases of wetting and spreading]. Moscow, Chemistry, 1976. 231 p. (In Russian).

27. Fizer L., Fizer M. *Reagenty dlya organicheskogo sinteza* [Reagents for organic synthesis]. Moscow: Mir, 1970. Vol. 3. 445 p. (In Russian).

28. Frejdin A.S., Vuba K.T. *Prognozirovaniye svojstv kleevykh soedinenij drevesiny* [Prediction of properties of wood glue joints]. Moscow, Forest industry, 1980. 224 p. (In Russian).

29. Chubov A.B., Zalipaev A.A. (2003) *Otverzheniye fenoloformal'degidnoj smoly pri ponizhennoj temperature* [Curing of phenol-formaldehyde resin at low temperature]. *Izvestiya Sankt-Peterburgskoj lesotekhnicheskoy akademii* [Proceedings of the St. Petersburg forestry Academy], issue 170, pp. 105-109 (In Russian).

Сведения об авторах

Федотов Александр Андреевич – кандидат технических наук, доцент кафедры лесозаготовительных и деревоперерабатывающих производств ФГБОУ ВО «Костромской государственный университет», г. Кострома, Российская Федерация; e-mail: aafedotoff@yandex.ru.

Вахнина Татьяна Николаевна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры лесозаготовительных и деревоперерабатывающих производств ФГБОУ ВО «Костромской государственный университет», г. Кострома, Российская Федерация; e-mail: t_vachnina@mail.ru.

Котиков Сергей Алексеевич – магистрант кафедры лесозаготовительных и деревоперерабатывающих производств ФГБОУ ВО «Костромской государственный университет», г. Кострома, Российская Федерация; e-mail: galich1917@yandex.ru.

Information about authors

Fedotov Aleksandr Andreevich – PhD (Engineering), Associate Professor of the Department of Logging and Wood Processing Industries, FSBEI HE "Kostroma State University", Kostroma, Russian Federation; e-mail: aafedotoff@yandex.ru.

Vakhnina Tatyana Nikolaevna – PhD (Engineering), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Logging and Wood Processing Industries, FSBEI HE "Kostroma State University", Kostroma, Russian Federation; e-mail: t_vachnina@mail.ru.

Kotikov Sergey Alekseevich – Master's degree student of the Department of Logging and Wood Processing Industries, FSBEI HE "Kostroma State University", Kostroma, Russian Federation; e-mail: galich1917@yandex.ru.