Resources and Technology 16 (4): 37-63, 2019
ISSN 2307-0048
http://rt.petrsu.ru

DOI: 10.15393/j2.art.2019.5002
УДК 674.815
Статья

Влияние добавки шунгита в связующее на базе карбамидоформальдегидной смолы на свойства древесно-стружечной плиты

Панов Николай Геннадьевич
кандидат технических наук, доцент, Петрозаводский государственный университет (Российская Федерация), supernikola@yandex.ru

Васильев Сергей Борисович
доктор технических наук, профессор, Петрозаводский государственный университет (Российская Федерация), servas@psu.karelia.ru

Получена: 17 декабря 2019 / Принята: 20 декабря 2019 / Опубликована: 23 декабря 2019

Аннотация: Древесно-стружечные плиты все более широко используются в качестве конструкционного материала. Качество древесины, из которой их изготавливают, неуклонно снижается. Это вынуждает искать способы сохранения и улучшения эксплуатационных свойств древесно-стружечных плит. Представлены методы и результаты исследования влияния добавки шунгита, смешанной с клеевым раствором, на свойства однослойных древесно-стружечных плит. Для производства плит были использованы древесные частицы хвойных и лиственных пород, в качестве связующего была применена карбамидоформальдегидная смола. В эксперименте была применена добавка шунгита состоящая из частиц размером 100 нм и площадью удельной поверхности 120...150 $м^2$/г. Полученные образцы были подвергнуты испытаниям с целью определения их физико-механических свойств. Добавка мелкодисперсного порошка шунгита в клей на базе карбамидоформальдегидной смолы позволяет повысить прочность однослойных древесно-стружечных плит при статическом изгибе на 41,0 %, а прочность при растяжении перпендикулярно поверхности плиты – на 104 %. Результаты исследования позволяют также утверждать, что наибольшего значения предел прочности в обоих случаях достигает при массовой доле шунгита в районе 10 % от массы абсолютно сухой смолы. Также результаты исследования показали, что добавка мелкодисперсного порошка шунгита в клей на базе карбамидоформальдегидной смолы позволяет снизить водопоглащение однослойных древесно-стружечных плит на 27 %, а разбухание – на 62 %. В этом случае максимальный эффект также наблюдался при массовой доле шунгита в районе 10 %

от массы абсолютно сухой смолы. В ходе исследования было установлено, что введение порошка шунгита в карбамидоформальдегидную смолу, влечёт существенное снижение содержания свободного формальдегида. В частности, при концентрации шунгита 10 % от массы абсолютно сухой смолы снижение эмиссии свободного формальдегида составило 17,3 %. В результате исследования установлено, что технологические свойства клеевой композиции добавка шунгита не ухудшает. Введение в клеевую композицию 10 % шунгита от массы абсолютно сухой смолы повлекло снижение времени желатинизации на 7 %, а вязкости – на 10,5%. Единственным недостатком применения добавки шунгита является изменение цвета плит. По мере роста доли добавки цвет становится всё более тёмным

Ключевые слова: порошок шунгита, плита древесно-стружечная однослойная, механические свойства, водостойкость

DOI: 10.15393/j2.art.2019.5002
Article

The influence of shungite additives in binder on the basis of urea-formaldehyde resin on the properties of particle board

Nikolay G. Panov
PhD in engeneering, associate professor, Petrozavodsk State University (Russian Federation), supernikola@yandex.ru

Sergey B. Vasilyev
Doctor of engineering, professor, Petrozavodsk State University (Russian Federation), servas@psu.karelia.ru

Received: 17 December 2019 / Accepted: 20 December 2019 / Published: 23 December 2019

Abstract: Particle boards are increasingly being used as a structural material. The quality of the wood from which they are manufactured has been steadily declining. This provides the means for tackling possible ways of particle board performance properties preservation and improvement. The methods and results of experimental investigation on the additive influence of shungite powder when mixed in the glue for one-ply particle board are presented in the article. Wooden particles of coniferous and hardwood species as well as glue solution based on carbamide-formaldehyde resin were used for boards manufacturing. The shungite powder containing particles on the average 100 nm by the size and specific surface 120...150 m^2/g was used in experiment. The samples were tested to determine their physical-mechanical properties. The addition of fine shungite powder to the glue based on urea-formaldehyde resin allows increasing the strength of one-play particleboard at static bending by 41.0 %, and the tensile strength perpendicular to the board surface – by 104 %. The results of the study also suggest that the greatest value of the tensile strength in both cases is reached when the mass fraction of shungite is in the region of 10 % of the mass of completely dry resin. Also, the results of the study demonstrates that the addition of fine shungite powder into the glue based on urea-formaldehyde resin can reduce water absorption of one-play particleboards by 27 %, and swelling – by 62 %. In this case, the maximum effect was also fixed when the mass fraction of shungite was in the region of 10 % of the mass of completely dry resin. During the study it was found that the introduction of shungite powder in urea-formaldehyde resin entails a significant decrease in the content of free formaldehyde. In particular, at the concentration of shungite 10 % by weight of absolutely dry resin, the emission of free formaldehyde decreased by 17.3 %. As a result of the study it was found that the

technological properties of the adhesive composition shungite additive do not worsen. The introduction of 10% shungite by weight of absolutely dry resin into the adhesive composition resulted in the decrease in gelatinization time by 7 %, and viscosity-by 10.5%. The only drawback of the use of shungite additive is the change in the color of the boards. As the proportion of additives increases the board's color becomes darker

Keywords: shungite powder, one-ply particle board, mechanical properties, water absorption

1. Введение

Практически любая отрасль лесного комплекса может давать древесное сырьё для производства древесно-стружечных плит (далее — ДСтП). До недавнего времени наибольшую долю его составляли отходы лесозаготовительной промышленности, на которые приходится примерно 40% от объёма сплошной рубки [1]. В настоящее время для производства плит используется зачастую всё древесное сырьё, заготавливаемое в лесу, в том числе и древесина, получаемая при рубках ухода.

Качество круглых лесоматериалов, используемых в производстве древесно-стружечных плит, регламентируется с помощью отраслевых стандартов [2]. Следует отметить при этом, что в сырьё допускаются практически все пороки древесины, кроме внутренней гнили, распространяющейся более чем на половину диаметра ствола. Для плитного производства разрешается поставка всех пород и их смесей. Самые подходящие породы для изготовления ДСтП — сосна и ель. При их использовании получаются плиты наивысшей прочности. Однако в современных условиях, характеризующихся дефицитом качественного сырья, в производство во всё больших объёмах вовлекается лиственная древесина. Обычно для этих целей отбирается круглый неокорённый материал диаметром 2—6 см и длиной 1—3 м. В северо-западном регионе Российской Федерации — это древесина осины. Многие предприятия в настоящее время вынуждены использовать для производства древесно-стружечных плит смесь древесных частиц хвойных пород и осины (рисунок 1). Такое изменение в составе сырья ведёт к снижению потребительских свойств продукции в случае сохранения традиционной технологии производства.



Рисунок 1. Сырьё для производства древесно-стружечных плит

Figure 1. Raw materials for the production of particle boards

Эти технологии на большинстве плитных производств Российской Федерации в качестве связующих используют композиции на базе карбамидоформальдегидных смол. Наиболее распространённая марка отечественной смолы — КФ-НФП [3] с содержанием свободного формальдегида не более 0,15 % и высокой концентрацией сухого вещества (66 %) при сравнительно низкой вязкости. В качестве отвердителя для связующего на базе карбамидоформальдегидных смол в плитном производстве всё чаще используют сульфат или нитрат аммония. От хлорида аммония отказываются из-за опасности образования диоксинов при сгорании ДСтП [4], [5]. Приготовление связующего заключается в подготовке рабочих растворов смолы и отвердителя, дозировании компонентов и их смешивании. Применяемая на российских плитных предприятиях смола КФ-НФП поставляется в концентрации 66 ± 1 % при вязкости до 50 с по вискозиметру ВЗ-4. Чтобы обеспечить качественное распыление смолы, её разбавляют водой до концентрации 50—55 %, таким образом снижая вязкость до нормативного предела — не более 35 с.

Анализ ситуации, возникшей в производстве ДСтП, приводит к выводу, что одним из основных направлений совершенствования технологии производства с целью повышения потребительских свойств плит является модификация свойств связующего. Анализ литературы по данному вопросу показывает, что было проведено довольно много работ по модифицированию карбамидоформальдегидных смол с помощью различных добавок.

В работах [6], [7], [8], [9] показано, что карбамидоформальдегидные смолы, модифицированные солями органических кислот, позволяют получать древесно-стружечные плиты, характеризующиеся низким уровнем эмиссии формальдегида. На основании анализа проведённых экспериментов и теоретических исследований разработаны режимы получения карбамидоформальдегидных смол, модифицированных солями полифункциональных кислот. Установлено оптимальное количество модификатора.

В работах [10], [11] подробно изучены вопросы прочности биостойких древесно-стружечных плит и приведены исследования водостойкости и долговечности древесно-стружечных плит на основе связующего с алюминийсодержащим модификатором. Данный модификатор позволяет повысить огнестойкость ДСтП и снизить уровень эмиссии свободного формальдегида.

В работах [12], [13], [14], [15] представлены результаты исследования по замене химических добавок в связующие для производства ДСтП на органические. Учитывая потребность промышленности в использовании низкотоксичных клеёв, эффективным является наполнение и модификация синтетических смол. В результате исследований найден адсорбент, обеспечивающий не только снижение токсичности, но и улучшающий физико-механические и технологические свойства клееных материалов и плит. Таким наполнителем является шунгитовый сорбент. Модификация клеёв с целью снижения токсичности древесных клееных материалов и повышения эффективности технологического процесса склеивания является одним из актуальных направлений дальнейшего развития деревообрабатывающих производств.

В ряде работ под руководством профессора А. Н. Чубинского [16], [17], [18], [19] обсуждается влияние добавок на свойства древесно-стружечных плит и фанеры. Так, в статье [19] для модификации фенолоформальдегидных и карбамидоформальдегидных смол впервые предложено использовать пактолу и лигносульфат, являющиеся побочными продуктами сульфитного целлюлозного производства. В работах [16], [17] рассматривается важный вопрос снижения токсичности древесно-стружечных плит и фанеры. Для этой цели предлагается использовать кремнезём-глинозём. За счёт химического взаимодействия с ними происходит адсорбция в смоле ароматических углеводородов. Большой интерес представляет работа [18], в которой предлагается использовать шунгиты для модификации синтетических смол, используемых в производстве фанеры и древесно-стружечных плит. Доказано действие повышения прочности и снижения токсичности. Однако следует отметить, что добавки осуществлялись в виде макроэлементов, а не в виде микро- или нанопорошка. Повышению экологической безопасности древесно-стружечных плит посвящена работа профессора А. А. Леоновича и соавт. [20]. Основной идеей данной работы было исследование эффективности нового акцепторно-модифицированного амидофосфата, служащего для снижения содержания CH_2O в изделиях из древесно-стружечных плит без потери базовых показателей. В работе [21] опубликованы результаты исследования влияния фосфатного модификатора на скорость отверждения карбамидоформальдегидной смолы. Примечательна работа [22], описывающая перспективы использования новых древесных композитов.

По результатам проделанных исследований можно сделать вывод о том, что шунгитовый сорбент природного происхождения является активным наполнителем, обладает способностью ускорять процесс отверждения феноло- и карбамидоформальдегидных смол и снижать содержание формальдегида в готовой продукции с 0,2 до 0,03 мг/100 г. Кроме того, установлено, что введение шунгитового сорбента в связующие на основе феноло- и карбамидоформальдегидных смол позволяет повысить интенсивность и сместить начало процесса отверждения клея в зону низких температур, сократить продолжительность прессования и тем самым повысить производительность прессового оборудования. В ходе проведённых исследований выяснилось, что количество вводимого активного наполнителя существенно изменяет технологические свойства клея, поэтому для сохранения высокой жизнеспособности клеёв при изготовлении древесно-стружечных плит его содержание не должно превышать 4 массовых части (масс. ч.).

По данным проведённых исследований, в целях повышения эффективности сорбентов целесообразно фракционировать частицы. Рекомендуемые размеры частиц варьируют в пределах от 0,3 до 0,4 мм.

Было отмечено повышение физико-механических свойств древесных клееных материалов, склеенных на модифицированной клеевой композиции. Выдвинута теория о высокой реакционной способности наполнителя, об увеличении молекулярной массы полимера, о частоте межмолекулярной сетки, повышении её когезионной прочности и реакции взаимодействия с компонентами древесины.

Также наблюдалось увеличение водостойкости плитных материалов при применении активных наполнителей.

Анализ источников показывает, шунгит имеет большие перспективы в качестве модификатора связующего при производстве древесно-стружечных плит. Однако исследовалось его влияние далеко не на все потребительские свойства. В экспериментальных исследованиях использовался измельчённый шунгит, минимальный размер частиц которого составлял 0,3 мм. Влияние шунгитового модификатора при изготовлении плит из смеси древесины хвойных пород и осины не исследовалось.

На основании сделанных выводов была сформулирована цель исследования: изучить влияние добавки микропорошка шунгита на физико-механические свойства однослойных древесно-стружечных плит, изготовленных с использованием древесины осины, с применением клеевых растворов на базе карбамидоформальдегидной смолы.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Установить зависимость влияния количества добавки шунгитового порошка на физико-механические свойства плит.

2. Установить зависимость влияния количества добавки шунгитового порошка на токсичные свойства плит.

3. Определить технологические свойства клеевых растворов на базе КФ смол, изготовленных с использованием шунгитового порошка.

2. Материалы и методы

Экспериментальные исследования были проведены в два этапа. На первом этапе однослойные плиты изготавливались с помощью лабораторного оборудования: смесителя и горячего пресса. В общей сложности было изготовлено две партии плит. Первая была изготовлена с использованием связующего, приготовленного из водного раствора смолы и отвердителя, вторая — с применением связующего, изготовленного из водного раствора смолы, отвердителя и добавки измельчённого шунгита.

На втором этапе исследования определялись характеристики полученных образцов плит: предела прочности на изгиб, предела прочности на растяжение перпендикулярно пласти плиты, водопоглощения, разбухания. Результаты, полученные на втором этапе исследования, использовались для оценки влияния добавки шунгитового порошка в клей на базе карбамидо-формальдегидной смолы на физико-механические свойства однослойной древесно-стружечной плиты.

Древесные частицы, использовавшиеся для производства образцов плит, были получены на стружечном станке (слайсере). Сырьём для их производства была древесина ели, сосны и низкосортной осины с содержанием гнили более 20 % (рисунок 1). Массовая доля древесных частиц осины в смеси составляла 30 %, суммарная доля частиц хвойных пород — 70 %. Пористость смеси частиц составляла 80 %, а плотность — 309 кг/м^3. Влажность древесных частиц, использовавшихся для производства образцов плит, составляла 4 %. Фракционный

состав древесных частиц, применявшихся для изготовления экспериментальных однослойных древесно-стружечных плит, представлен в таблице 1, общий вид частиц — на рисунке 2.

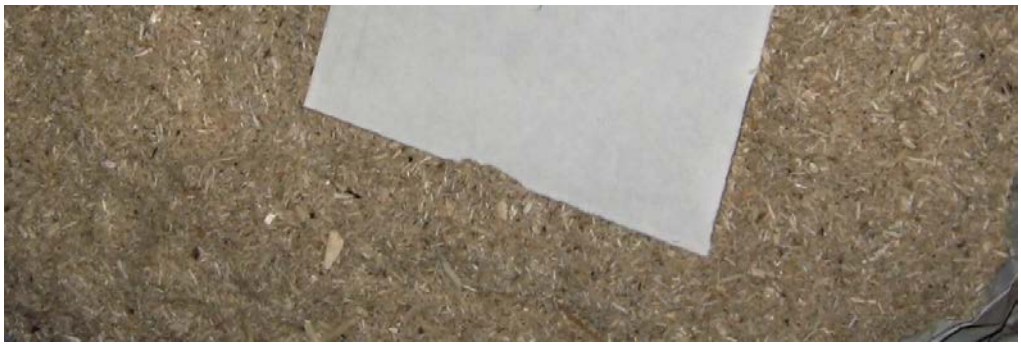


Рисунок 2. Общий вид древесных частиц для изготовления образцов однослойных древесно-стружечных плит

Figure 2. General view of wooden particles for the manufacturing of one-ply particleboards samples

Таблица 1. Фракционный состав древесных частиц для изготовления экспериментальных образцов однослойных древесно-стружечных плит

Table 1. Fractional composition of wooden particle mixture for experimental one-ply particleboards

Диаметр отверстий сита, мм Screen hole diameter size, mm	5,00	3,15	2,00	1,00	0,50	0,20	Поддон Tray
Массовая доля остатка на сите, % Mass particle fraction share, %	0,0	0,0	0,2	12,5	44,4	32,6	10,2

Установленная плотность плиты составляла 850 кг/м^3, содержание абсолютно сухой смолы в плите — 10 % от абсолютно сухой массы древесины.

Шунгитовый порошок, использовавшийся в качестве добавки, был изготовлен лабораторией физико-химических исследований нано-углеродных материалов Института геологии Карельского научного центра РАН. По данным упомянутой лаборатории, состав порошка (массовые доли) был следующим: C — 28,00…31,00 %, SiO_2 — 56,00…60,00 %, Al_2O_3 — 4,30…5,50 %, Fe_2O_3 — 2,00…6,00 %, K_2O — 1,30…1,50 %, MgO — 0,90…1,40 %, TiO_2 — не более 0,45 %, Na_2O — не более 0,40 %, CaO — около 0,10 %. Порошок шунгита

состоял из частиц размером 50...100 нм. Активная поверхность частиц составляла 120 $м^2$/г. Общий вид порошка шунгита, использовавшегося в исследованиях, представлен на рисунке 3.



Рисунок 3. Общий вид порошка шунгита, использовавшегося в исследованиях

Figure 3. General view of shungite powder used in research

Для изготовления образцов плит использовались пять типов клея. Первый (базовый тип) был изготовлен из 66-процентного водного раствора карбамидоформальдегидной смолы и 20-процентного водного раствора отвердителя (NH_4Cl). Содержание отвердителя в клее составляло 1 % в массовой доле. Четыре других типов клея представляли собой смесь базового типа с порошком шунгита. Добавка шунгита составляла соответственно 0 %, 5 %, 10 %, 15 %, 20 % от массы абсолютно сухой смолы. Для проведения исследования была использована карбамидоформальдегидная смола, характеристики которой приведены в таблице 2.

Смешивание древесных частиц с клеем производили в лабораторном смесителе. Формование образцов плит (пакетов) проводилось вручную. Перед подачей в горячий пресс производилась холодная подпрессовка пакетов. Горячее прессование осуществлялось при 190 °С и давлении 2,5 МПа. Скорость смыкания плит горячего пресса составляла 3 мм/мин. Пакеты выдерживались в течение 2 мин после смыкания плит пресса. После извлечения из горячего пресса готовые образцы плит подвергались кондиционированию. Таким образом, в результате запрессовки были получены образцы однослойных древесно-стружечных плит толщиной 15,6 мм с размерами в плане 280 × 280 мм (представлены на рисунке 4).

Таблица 2. Показатели физико-химических свойств смолы

Table 2. Physical-chemical resin property indices

Показатель Index	Значение показателя Index value
Массовая доля сухого остатка, % Dry residue mass share, %	68
Время желатинизации при 100 ºС, с Gelatinization time at 100 ºС, seconds	68
Условная вязкость (отверстие диаметром 4 мм), с Conditional viscosity (nuzzle 4 mm), seconds	80
Концентрация ионов водорода при 20 ºС Hydrogen ions concentration at 20 ºС	8,1
Показатель преломления при 20 ºС Refraction coefficient at 20 ºС	1,471
Предельная смешиваемость смолы с водой, при которой наблюдается коагуляция по объёму Ultimate miscibility of resin with water	1:4,5



Рисунок 4. Общий вид однослойных древесно-стружечных плит, полученных в лабораторном горячем прессе

Figure 4. General view of one-play particle boards obtained in laboratory hot press

Образцы, использовавшиеся для определения физико-механических свойств, выпиливались из упомянутых плит. Для определения одного и того же показателя образцы вырезали из разных частей плиты. Поверхности и кромки образцов были взаимно перпендикулярны, при этом кромки были попарно параллельными. Разница в длине образца составляла не более 0,5 мм. Разница в толщине образца была не более 0,2 мм. Внешние поверхности образца были гладкими. Также не было никаких краевых сколов и выкрашивания углов. Перед испытанием образцы выдерживали в течение 24 ч при температуре 20 ± 2 °С и относительной влажности воздуха 65 ± 5 %. Для измерения образцов использовались следующие инструменты: штангенциркуль с точностью 0,1 мм и линейка с точностью 1 мм.

Предел прочности при изгибе определялся с использованием образцов размером 240 × 50 мм. Образец устанавливали на опоры в виде стальных цилиндров радиусом 15 мм, расстояние между осями которых составляло 200 мм. Через такой же цилиндр в середине пролёта передавалась вертикальная нагрузка. Продольная ось образца была перпендикулярна осям опорных цилиндров и оси нагружающего цилиндра. Нагрузка на образец увеличивалась с постоянной скоростью до разрушения. Время от начала испытаний до разрушения составляло 60 ± 20 с. Максимальная нагрузка определялась по стрелочному индикатору с точностью 1 %. Значение предела прочности при изгибе вычислялось по формуле

$$\sigma_{изг} = \frac{3Fl}{2bh^2},$$

где F — сила, действующая на образец в момент разрушения, Н; l — расстояние между опорами испытательного устройства, мм; b — ширина образца, мм; h — толщина образца, мм. Результат округлялся до первого десятичного знака.

Предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты определялся с использованием образцов размером 50 × 50 мм. К поверхности образца с помощью клея-расплава приклеивались специальные колодки. Полученный испытательный блок устанавливался в захваты испытательной машины, после чего расстояние между ними увеличивали с постоянной скоростью 10 ± 1 мм/мин до разрушения образца. Максимальная нагрузка фиксировалась по стрелочному индикатору с точностью 1 %. Значение предела прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты (σ⊥) высчитывалось по формуле

$$\sigma_{\perp} = \frac{F}{lb},$$

где F — сила нагружения, действующая на образец в момент разрушения, Н; l — длина образца, мм; b — ширина образца, мм. Результат округлялся с точностью до второго десятичного знака.

Разбухание в воде по толщине и водопоглощение определялись на образцах, имеющих форму прямоугольного параллелепипеда толщиной 15,6 мм и размером 100 × 100 мм. Толщина каждого образца измерялась в четырёх точках, каждая из которых была удалена от ближайших двух кромок на 25 мм. За толщину образца принимали среднее арифметическое значение результатов четырёх измерений. Образцы взвешивались с погрешностью 0,1 %. Далее образцы погружались в сосуд с водой, имеющей температуру 20 ± 1 °С. Специальное

приспособление позволяло удерживать образцы в вертикальном положении ниже уровня поверхности воды на 20 ± 2 мм. При этом они не соприкасались друг с другом. Время выдержки образцов в воде составляло 24 ± 0,25 ч. После выдержки образцы извлекались из воды, их поверхность осушалась от капель и воды. Не позднее чем через 10 мин после извлечения из воды образцы взвешивались с погрешностью 0,1 % и измерялись по толщине штангенциркулем. Толщина измерялась с той же точностью и в тех же четырёх точках, что и до погружения в воду. За толщину образца, как и вначале опыта, принимали среднее арифметическое значение результатов четырёх измерений. Водопоглощение образца (Δ_w) в процентах вычисляли по формуле

$$\Delta_w = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100\,\%,$$

где m_1 — масса образца до погружения в воду, г; m_2 — масса образца после извлечения из воды, г.

Разбухание в воде по толщине образца (t_w) в процентах вычисляли по формуле

$$t_w = \frac{t_2 - t_1}{t_1} \cdot 100\,\%,$$

где t_1 — толщина образца до погружения в воду, мм; t_2 — толщина образца после извлечения из воды, мм. За результат испытания плиты принималось среднее арифметическое значение испытаний всех образцов.

Для определения времени желатинизации карбамидоформальдегидных смол использовали: термометр ртутный стеклянный, с вложенной шкалой с пределами измерений 0—100 °С, с ценой деления не более 1 °С по ГОСТ 28498, весы лабораторные общего назначения не ниже 4-го класса точности по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 500 г, секундомер, плитка электрическая, палочка стеклянная диаметром 4 мм, баня водяная, представляющая собой стакан В-1—600 ТС по ГОСТ 25336. заполненный не менее чем 400 см^3 дистиллированной воды по ГОСТ 6709, стакан В-1—100 по ГОСТ 25336, пробирки П1-16-150 ХС по ГОСТ 25336, пипетка 6-2-5 по ГОСТ 29227, аммоний хлористый технический по ГОСТ 2210, водный раствор с массовой долей 20 %.

В стакан взвесили 50,0 г смолы. Температура смолы составляла 20 °С. Затем в стакан пипеткой добавляли 2,5 см^3 водного раствора хлористого аммония концентрации 20 % (1,0 % от массы смолы в пересчёте на сухой хлористый аммоний) и после тщательного перемешивания палочкой в течение 5 мин получали клеевой раствор.

В пробирке взвесили 2,00 г приготовленного клеевого раствора и опустили её в кипящую водяную баню так, чтобы уровень клеевого раствора в пробирке был на 10—20 мм ниже уровня воды в водяной бане. Включили секундомер. Клеевой раствор непрерывно энергично перемешивали палочкой до начала его желатинизации.

За время желатинизации принимали время в секундах с момента погружения пробирки в кипящую воду до момента потери текучести клеевого раствора.

Провели опыты с содержанием наноразмерного порошка шунгита (НПШ) в клеевом растворе 0—20 масс. %, от массы абсолютно сухой смолы. За конечный результат принимали среднеарифметическое значение трёх испытаний.

Для определения вязкости применяли вискозиметр типа ВЗ-246 «SIMEX» по ГОСТ 9070-75. Диаметр сопла d = 4 мм (рис. 5). Общий вид вискозиметра представлен на рисунке 6.

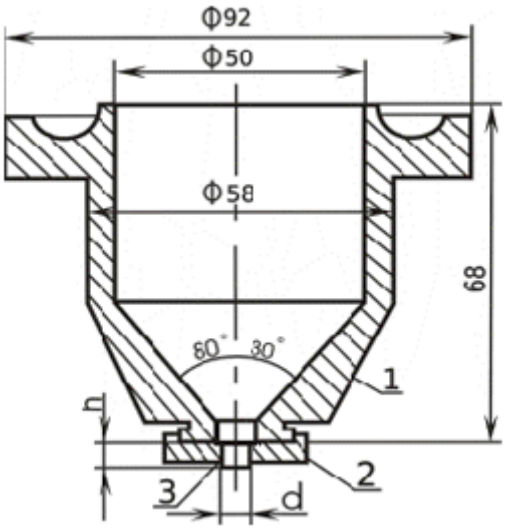


Рисунок 5. Чертёж вискозиметра ВЗ-246

Figure 5. A drawing of the viscometer VZ-246

Вискозиметр поместили в штатив и с помощью уровня установили в горизонтальном положении. Под сопло вискозиметра поместили сосуд. Отверстие сопла закрывали пальцем, испытуемый материал наливали в вискозиметр с избытком, чтобы образовался выпуклый мениск над верхним краем вискозиметра. Наполняли вискозиметр медленно, чтобы предотвратить образование пузырьков воздуха. Избыток материала и образовавшиеся пузырьки воздуха удаляли при помощи стеклянной пластинки или алюминиевого диска, сдвигаемых по верхнему краю воронки в горизонтальном направлении таким образом, чтобы не образовалось воздушной прослойки.

Открывали отверстие сопла и одновременно с появлением испытуемого материала из сопла включали секундомер. В момент первого прерывания струи испытуемого материала секундомер останавливали и отсчитывали время истечения.

За результат испытания принимали среднее арифметическое результатов трёх измерений времени истечения в секундах.



Рисунок 6. Общий вид вискозиметра ВЗ-246

Figure 6. The general view of the viscometer VZ-246

Условную вязкость (X) вычисляют по формуле

$$X = t * K,$$

где t — среднее арифметическое значение времени истечения испытуемого материала, с; K — поправочный коэффициент вискозиметра.

Поправочный коэффициент K вычисляют по следующей формуле:

$$K = \frac{t_1}{t_2}$$

где t_1 — время истечения контрольной жидкости из контрольного вискозиметра, с; t_2 — время истечения контрольной жидкости из поверяемого вискозиметра, с. В ходе исследования было установлено, что значение поправочного коэффициента вискозиметра (K) составляет 0,98.

Токсичность определялась на образцах размером 25 × 25 мм общей массой 500 г. Кромки образцов не были обожжены. Образцы хранились 20 ч после распиловки в герметичной упаковке при температуре 20 ^{0}C. Использовался аппарат для экстракции (рисунок 7), состоящий из: круглодонной колбы 1 К-1-1000-45/40 ТХС по ГОСТ 25330-82; перфоратора 2 со спускным краном, фильтром ФКЛ-60-ПОР-160 ТХС по ГОСТ 25330-82 и теплоизолированными верхней частью и отводной трубкой; холодильника 3 типа ХСВО или ХСВ по ГОСТ 25336-82 общей длиной около 400 мм; трубки 4 с шаровым расширением длиной 380 мм, наружным диаметром 10 мм, диаметром шарового расширения 50 мм —

расстоянием от нижнего конца трубки до расширения 200 мм; сборника 5 — колба Кн-2-250-50(34,40) ТС по ГОСТ 25336-82.

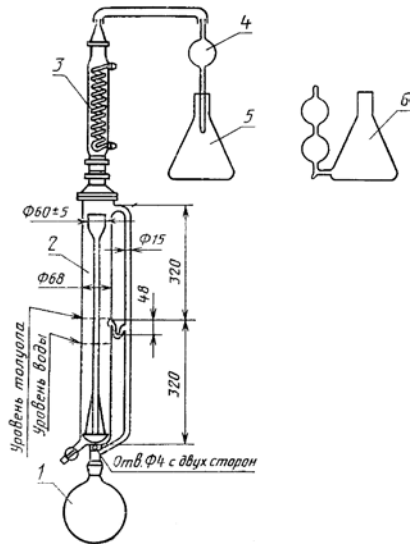


Рисунок 7. Аппарат для экстракции

Figure 7. Apparatus for extraction

Для определения токсичности также использовались весы лабораторные технические с ценой деления 0,1 г. Расходные материалы: толуол по ГОСТ 5789-78, йод по ГОСТ 1159-79, кислота серная по ГОСТ 4204-77 (раствор, разбавленный по объёму в отношении 1:1), натрий серноватистокислый (натрия тиосульфат) по ГОСТ 27068-86, натрия гидроокись по ГОСТ 4328-77, раствор концентрации с (NaOH) = 1 моль/дм^3 готовят по ГОСТ 257941-83. Крахмал растворимый по ГОСТ 10163-76, раствор с массовой долей 1 % готовят по ГОСТ 4517-75, вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72. Влажность плит в момент испытания определялась по ГОСТ 10634-78 на образцах размером (25Ч25) мм и составила 4 %. От общей массы образцов отбирали 105 г и взвешивали испытуемые образцы с погрешностью не более 0.1 г. Образцы помещали в круглодонную колбу и наливали в неё 600 см^3 толуола, подсоединяли колбу к перфоратору, заполняли его водой так, чтобы между поверхностью воды и отверстием слива сифона оставалось пространство высотой 10—20 мм (объём воды около 1000 см^3).

Затем присоединили холодильник и сборник через трубку с шаровым расширением. В сборник предварительно налили 100 см^3 воды. После сборки аппарата подключили охлаждение и электрический нагреватель. Мощность нагревания регулировали так, чтобы время между включением и прохождением первых пузырей толуола через фильтр составляло 20—30 мин, а скорость обратного регулярного потока толуола была 50—70 капель в минуту в течение всего времени экстрагирования.

Экстрагирование проводили в течение 2 ч, начиная с момента прохождения первых пузырей через фильтр. При экстрагировании вода из сборника не попадала в другие части аппарата для экстракции.

Содержащуюся в перфораторе воду после охлаждения перелили через спускной кран в мерную колбу. Перфоратор промыли водой два раза по 200 $см^3$ и слили её также в мерную колбу. Затем перелили раствор из сборника в мерную колбу и довели водой до метки. Раствор перемешивали.

Из мерной колбы пипеткой отбирали 100 $см^3$ раствора в коническую колбу для титрования, добавляли 50 $см^3$ раствора йода и 20 $см^3$ раствора гидроокиси натрия. Колбу закрыли и на 15 мин поставили в темноту. Затем добавили 10 $см^3$ раствора серной кислоты. Раствор приобрёл тёмно-коричневый цвет. Выделившийся в результате этого избыточный йод титровали раствором серноватистокислого натрия в присутствии раствора крахмала в конце титрования до исчезновения окраски.

Содержанке формальдегида (X) в миллиграммах на 100 г абсолютно сухой древесно-стружечной плиты вычисляют по формуле

$$X = \frac{3(V - V_1)(100 + W)}{m},$$

где V — объём раствора серноватистокислого натрия концентрации точно с ($Na_2S_2O_3Ч5H_2O$) = 0,l моль/$дм^3$, израсходованный на титрование в контрольном испытании, $см^3$; V_1 — объём раствора серноватистокислого натрия концентрации точно с ($Na_2S_2O_3Ч5H_2O$) = l моль/$дм^3$, израсходованный из титрования, $см^3$; W — влажность образцов, %; m — масса испытуемых образцов, г.

За результат испытания принимали среднее арифметическое не менее двух титрований, расхождение между которыми не превышало 5 мг на 100 г абсолютно сухой плиты.

3. Результаты

Для оценки активности наноразмерного наполнителя в связующем определили время желатинизации смолы при изменении концентрации наполнителя. Испытания проводили по ГОСТ 14231-88. Результаты, представленные в таблице 3, показывают, что заметное снижение времени желатинизации происходит при увеличении НШН от 0 до 10 масс. %.

Так же определили вязкость смолы при изменении концентрации наполнителя. Испытания проводили по ГОСТ 9070-75. Результаты, представленные в таблице 4, показывают, что заметное снижение вязкости происходит при увеличении НПШ от 0 до 10 масс. %.

Были получены и исследованы лабораторные образцы ДСтП с содержанием НПШ от 0 до 20 масс. %.

Таблица 3. Зависимость времени желатинизации карбамидоформальдегидной смолы от концентрации НПШ

Table 3. The correlation between the gelatinization time of urea-formaldehyde resin and the concentration of sungit nanopowder

Содержание НПШ, масс. % The content of shungite nanopowder, parts by weight	0	5	10	15	20
Т жел, с Gelatinization time, seconds	73,0	71,5	69,0	69,5	69,0

Таблица 4. Влияние добавки шунгита на вязкость карбамидоформальдегидной смолы

Table 4. Effect of shungite additive on viscosity of urea-formaldehyde resin

Концентрация нанопорошка шунгита, % Mass fraction of shungite nanopowder, %	0	5	10	15	20
Вязкость, с Viscosity, seconds	43,0	42,5	39,0	41,0	44,0

На рисунках 8 и 9 представлены соответственно зависимости прочности на статический изгиб и на растяжение перпендикулярно пласти плиты от концентрации порошка шунгита в клее, использовавшемся для изготовления плит.

Из зависимостей, представленных на рисунках, видно, что при введении НПШ в ДСтП наблюдается значительный рост показателей прочности. По сравнению с контролем прочность при статическом изгибе увеличилась на 41 %, а прочность при растяжении перпендикулярно пласти плиты выросла на 104 %. Обе зависимости (рисунки 8 и 9) имеют максимум при одинаковой концентрации порошка шунгита примерно 10 масс. %.

На рисунках 10 и 11 представлены соответственно зависимости показателей разбухания и водопоглощения плит от концентрации НПШ.

Из графиков видно, что при введении шунгита в связующее для изготовления древесно-стружечных плит происходит значительное уменьшение показателей разбухания и водопоглощения плит, что говорит о повышении водостойкости данного продукта. Также из графика видно, что максимальным показателям водостойкости соответствуют составы с концентрацией НПШ 10 масс. %.

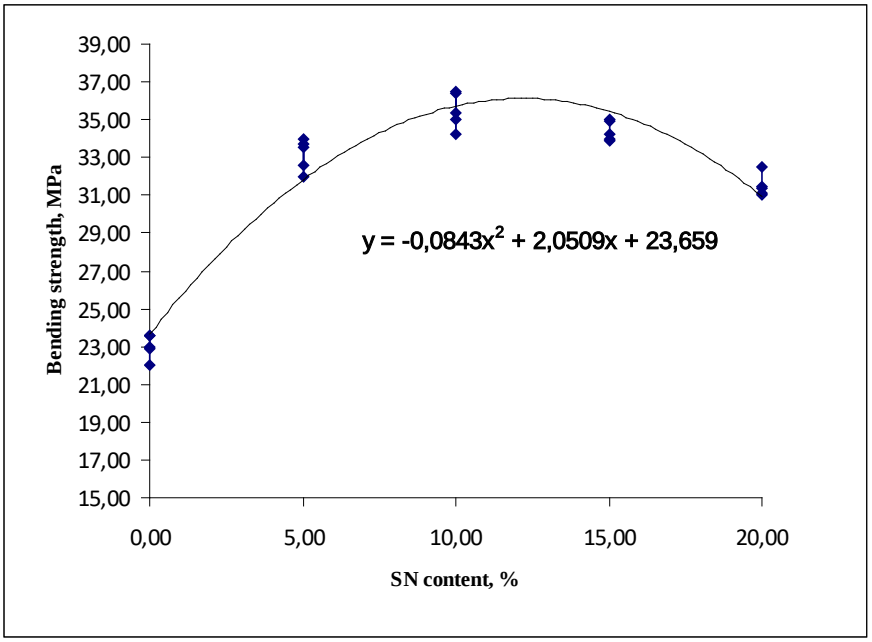


Рисунок 8. Зависимость прочности на статический изгиб от концентрации НПШ

Figure 8. Correlation between static bending strength and shungite nanopowder concentration

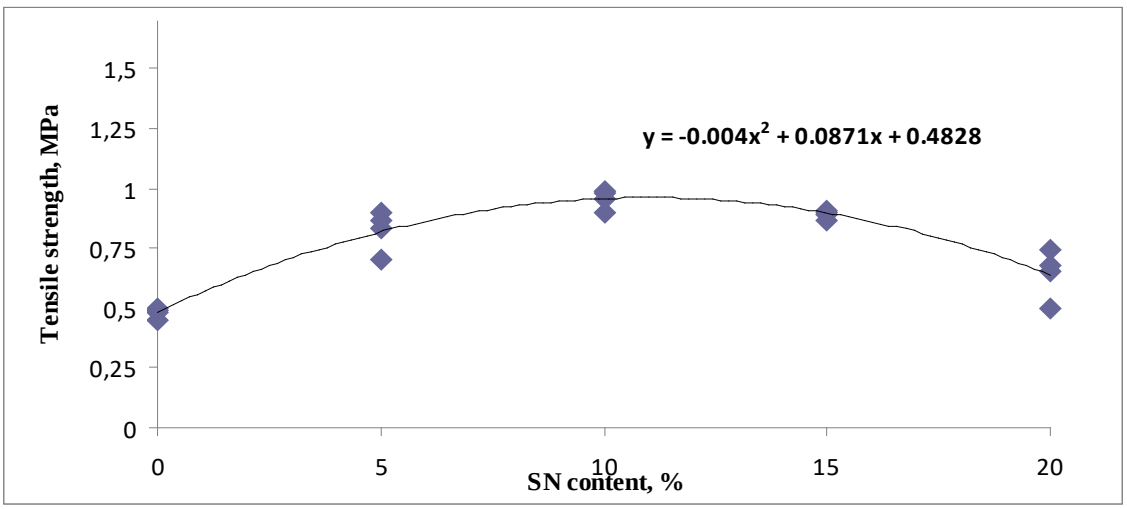


Рисунок 9. Зависимость прочности на растяжение перпендикулярно пласти плиты от концентрации НПШ

Figure 9. Correlation between tensile strength perpendicular to the board surface and shungite nanopowder concentration

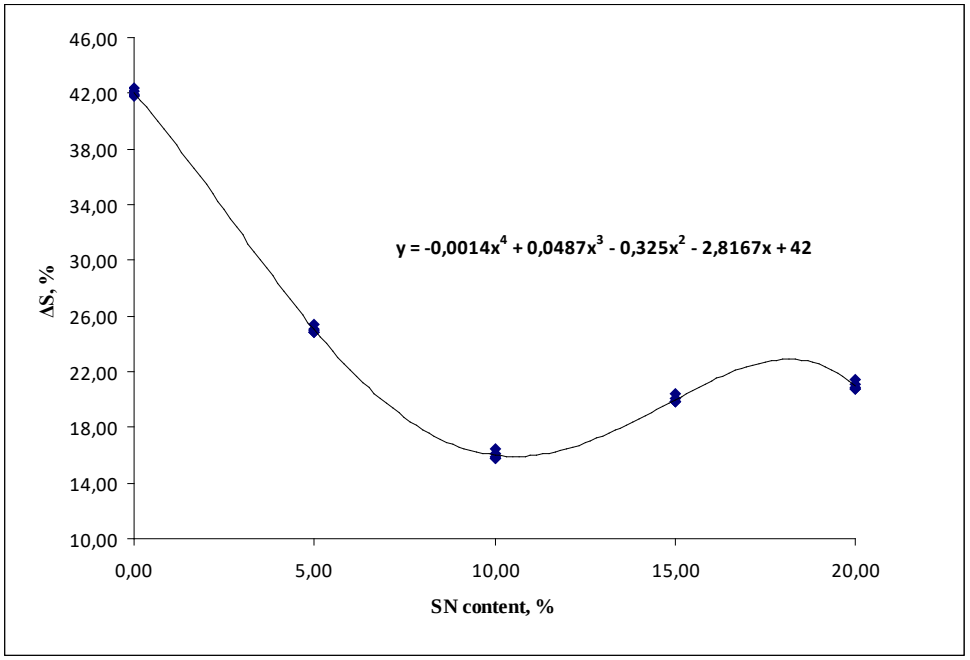


Рисунок 10. Зависимость показателей разбухания плит от концентрации НПШ

Figure 10. Correlation between the index of swelling and concentration of shungite nanopowder

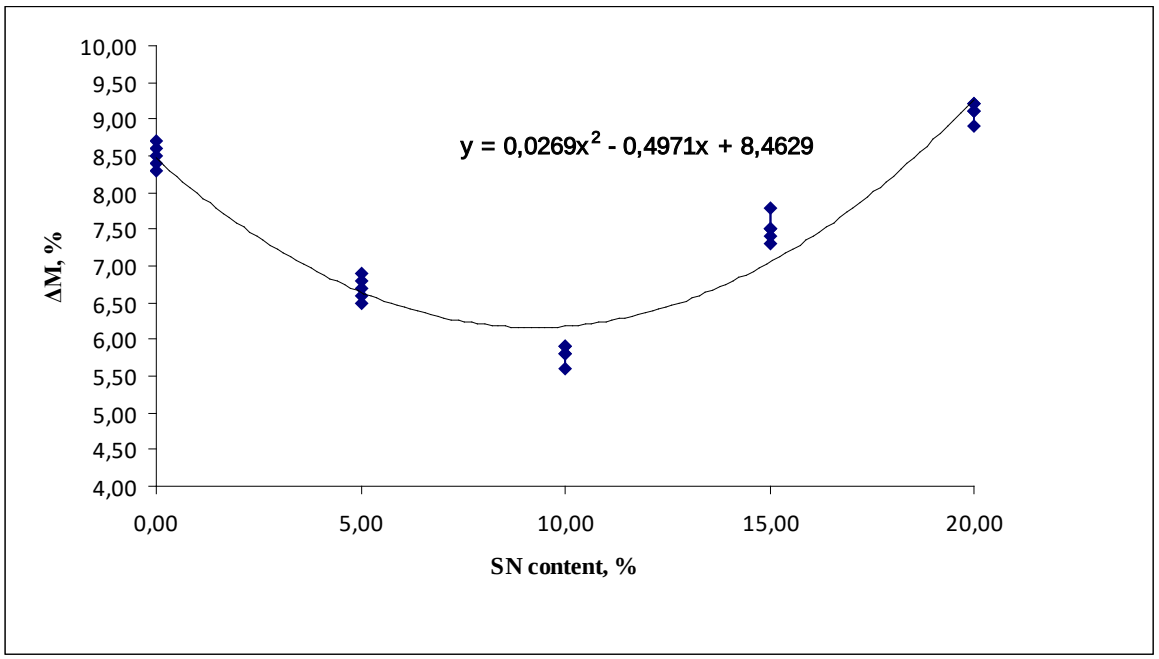


Рисунок 11. Зависимость показателей водопоглощения плит от концентрации НПШ

Figure 11. The correlation between the index of water absorption of the samples of boards and the concentration of shungite nanopowder

На следующем графике (рисунок 12) показана зависимость содержания свободного формальдегида в ДСтП от концентрации шунгита.

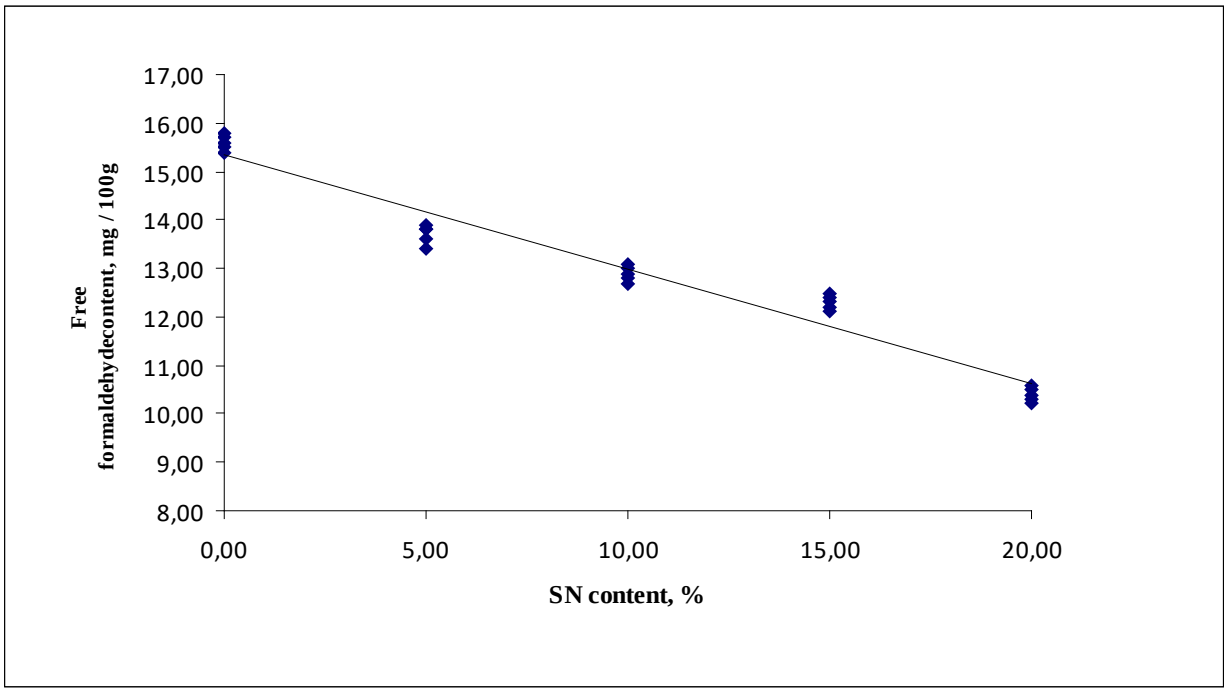


Рисунок 12. Влияние концентрации шунгитового порошка на содержание свободного формальдегида в однослойных древесно-стружечных плитах

Figure 12. The effect of the concentration of schungite nanopowder on the content of free formaldehyde in a one-ply particle boards

Видно, что при введении НПШ в карбамидоформальдегидную смолу наблюдается существенное снижение содержания свободного формальдегида. Данный эффект растёт с увеличением концентрации наночастиц и связан с химическим взаимодействием наноуглерода с формальдегидом.

Кроме того, из данной гистограммы наблюдаем, что при концентрации НПШ 10 масс. % наблюдается значительное снижение содержания свободного формальдегида.

4. Обсуждение и заключение

Добавка нанодисперсного порошка шунгита в клей на базе карбамидоформальдегидной смолы позволяет повысить прочность однослойных древесно-стружечных плит при статическом изгибе на 41,0 %, а прочность при растяжении перпендикулярно пласти плиты — на 104 %. Исследования позволяют также утверждать, что наибольшего значения предел прочности в обоих случаях достигает при массовой доле шунгита в районе 10 % от массы абсолютно сухой смолы.

Также результаты исследования показали, что добавка нанодисперсного порошка шунгита в клей на базе карбамидоформальдегидной смолы позволяет снизить водопоглощение однослойных древесно-стружечных плит на 27 %, а разбухание — на 62 %. В этом случае максимальный эффект также наблюдался при массовой доле шунгита в районе 10 % от массы абсолютно сухой смолы.

Такие высокие показатели физико-механических свойств можно, видимо, объяснить способностью шунгита структурировать клей в процессе его полимеризации. Образующийся в результате этого полимер, связывающий воедино древесные частицы и заполняющий пространство между ними, образует трёхмерную наноуглеродную сетку, распространяющуюся по всему объёму материала, приводящую к формированию более прочной структуры. Этим можно объяснить повышенную прочность. В то же время повышение водостойкости, видимо, можно объяснить пониженной проницаемостью полимеризованного клея с добавкой шунгита водой. Плёнка смола-наноуглерод в результате прессования в горячем прессе приобретает большую концентрацию по мере приближения к поверхности плиты. Таким образом, за счёт градиента плотности связующего и повышения его прочности от центра к поверхности увеличивается прочность плит и снижается их способность поглощать влагу.

Ранее проведёнными исследованиями уже было установлено, что использование нефункционализированных углеродных наноматериалов, а шунгит относится к этой категории, связано со специфическими затруднениями. Дело в том, что углеродные наномолекулы склонны образовывать конгломераты, препятствующие их равномерному распределению в матрице и тем самым не позволяющие достичь желаемой эффективности при модификации полимера. В частности, углеродные наномолекулы упаковываются в плотные жгуты, состоящие из большого числа параллельно расположенных одиночных трубок, а фуллерены обладают крайне низкой растворимостью в связующих. С целью лучшего диспергирования модифицирующей добавки в матрице, а также для формирования ковалентных связей между матрицей и наночастицей проводится функционализация наночастиц.

В подавляющем большинстве случаев механические свойства композиционных материалов тем выше, чем меньше размер частиц дисперсной фазы. Диспергирование заключается в разрушении агломератов наполнителя. Агломерат — это образование, состоящее из нескольких первичных частиц наполнителя, соединённых физическими связями. Количество частиц в агломерате может колебаться от нескольких десятков до десятков тысяч. В порошкообразном состоянии наполнитель состоит из агломератов. При их смешении с полимером происходит разделение крупных агломератов на более мелкие. Одновременно происходит смачивание вновь образующейся поверхности наполнителя полимером. При всей тщательности смешения разрушение агломератов до первичных частиц во многих случаях не происходит.

Для полимерных нанокомпозитов, наполненных углеродными нанотрубками, неоднократно отмечалось увеличение деформации до разрушения εр по сравнению с исходным матричным полимером или увеличение пластичности нанокомпозитов. Указанный эффект был обнаружен для нанокомпозитов эпоксиполимер-УНТ (углеродные нанотрубки) [23], фенилон-УНТ [24] и т. д. Другими словами, эффект увеличения пластичности для указанного класса нанокомпозитов имеет достаточно общий характер. Этот эффект очень важен с практической точки зрения, поскольку основным недостатком полимерных композитов вообще является их охрупчивание, т. е. снижение εр по мере увеличения содержания наполнителя.

Степень однородности композиционного материала, содержащего УНТ, существенно зависит от их концентрации. При малых концентрациях легче достигается высокая степень однородности материала, поскольку при этом удаётся диспергировать жгуты, содержащие нанотрубки. С ростом концентрации УНТ начинает негативно проявляться их жгутовая структура, в силу которой между различными жгутами, по-разному ориентированными в полимерной матрице, образуется свободное пространство, заполняемое полимерным материалом.

Улучшение характеристик как эластомеров, так и жёстких полимеров путём их модификации малыми добавками наночастиц — фуллеренов, нанотрубок, нановолокон, неорганических наночастиц обусловлено тем, что наночастицы, участвуя в формировании надмолекулярной полимерной структуры, через неё, по-видимому, положительно влияют на свойства образующегося материала. Наночастицы в качестве модификаторов полимерных материалов могут использоваться либо в исходном, нативном виде, либо после их функционализации, т. е. прививки на их поверхность различных функциональных групп.

Нативные формы наночастиц в довольно малых концентрациях способны весьма существенно влиять на свойства получаемых нанокомпозитов в отсутствие ковалентного связывания с матрицей. Установлено, что малые добавки фуллерена существенно изменяют эксплуатационные характеристики полимерных материалов, как правило значительно повышая прочностные свойства, тепло- и термостойкость, электропроводность, антифрикционные показатели и т. д. Так, например, введение от 0,01 до 3,6 % фуллерена увеличивает прочностные и адгезионные характеристики тонких плёнок фенольной смолы, бутадиенстирольного сополимера, эпоксидной смолы в 2—4 раза по сравнению с контрольными образцами, а прочность углепластика при межслоевом сдвиге — примерно в 1,5 раза.

Эти факты дали нам основание сделать предположение о том, что микропорошок шунгита, который мы использовали в наших исследованиях, мог создать в полимеризованном клее решётчатую структуру. Для установления этого факта нами было проведено исследование с помощью микроскопа образцов полимеризованного клея с добавкой шунгита. Полученные изображения подтвердили нашу гипотезу (см. рисунок 13).

В ходе исследования было установлено, что при введении порошка шунгита в карбамидоформальдегидную смолу наблюдается существенное снижение содержания

свободного формальдегида. Данный эффект растёт с увеличением концентрации наночастиц и связан с химическим взаимодействием наноуглерода с формальдегидом [25], [26], [27]. В частности, при концентрации шунгита 10 % от массы абсолютно сухой смолы снижение эмиссии свободного формальдегида составило 17,3 %.

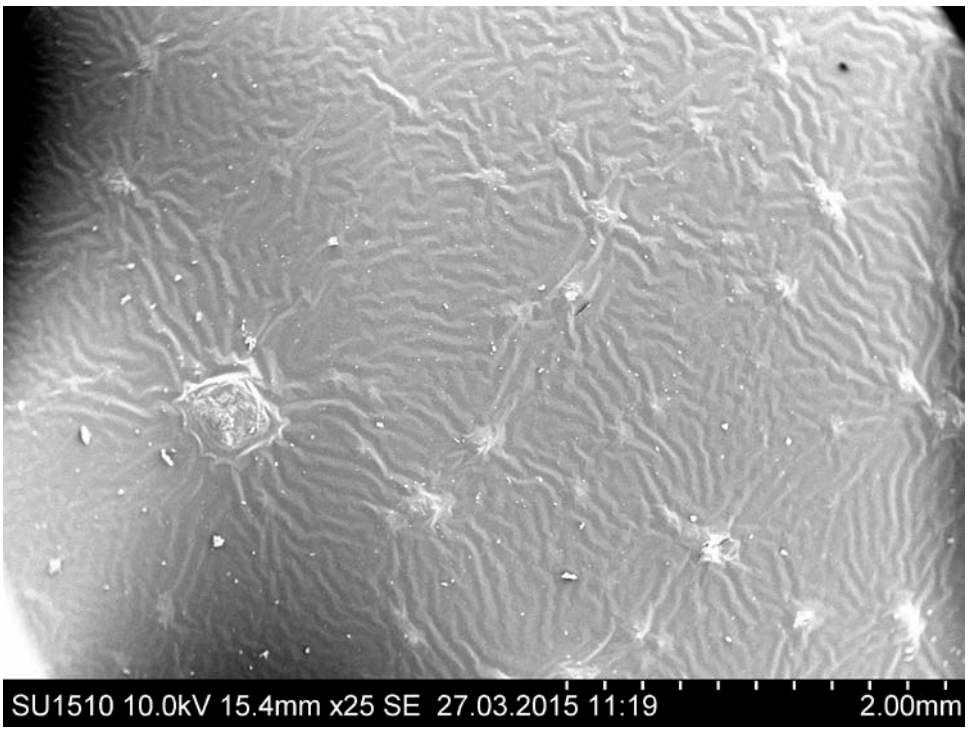


Рисунок 13. Поверхность полимеризованного клея на базе карбамидоформальдегидной смолы с добавкой порошка шунгита

Figure 13. Surface of polymerized glue based on urea-formaldehyde resin with addition of shungite powder

Исследованиями установлено, что технологические свойства клеевой композиции с добавкой шунгита не ухудшаются. При введении в клеевую композицию 10 % шунгита от массы абсолютно сухой смолы время желатинизации снизилось на 7 %, а вязкость — на 10,5 %.

Единственным недостатком применения добавки шунгита является изменение цвета плит. По мере роста доли добавки цвет становится всё более тёмным (см. рисунок 4).

Список литературы

1. *Бурдин Н. А.* Лесопромышленный комплекс: состояние, проблемы, перспективы. М.: МГУЛ, 2000. 473 с.
2. ГОСТ 10632-2007. Плиты древесно-стружечные. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 2007. 10 с.

3. ТУ 13-5747575-14-14-89. Смола карбамидоформальдегидная КФ-НФП. М.: Изд-во стандартов, 1989. 20 с.
4. *Каменков С. Д., Васильев В. В.* Технология древесно-стружечных плит: Учебное пособие по курсовому и дипломному проектированию. СПб.: СПбГЛТА, 2006. 100 с.
5. *Карасев Е. И.* Развитие производства древесных плит: Учебное пособие для вузов. М.: МГУЛ, 2001. 127 с.
6. *Цветков В. Е., Якунькин А. А.* Соли органических кислот — эффективный модификатор, используемый для производства древесно-стружечных плит // Технология и оборудование для переработки древесины: Науч. тр. М.: МГУЛ, 2007. Вып. 338. С. 172—175.
7. *Цветков В. Е., Якунькин А. А.* Соли органических кислот — эффективный модификатор, используемый для производства древесно-стружечных плит // Вестник МГУЛ — Лесной вестник. 2007. Вып. 6 (55). С. 109—110.
8. *Цветков В. Е., Якунькин А. А., Пасько Ю. В., Кремнев К. В.* Структура карбамидоформальдегидных олигомеров // Технология и оборудование для переработки древесины: Науч. тр. М.: МГУЛ, 2007. Вып. 338. С. 183—184.
9. *Якунькин А. А.* Древесно-стружечные плиты на основе карбамидоформальдегидных смол, модифицированных солями полифункциональных ксилот: Автореф. … дис. канд. техн. наук. М., 2008. 21 с.
10. *Леонович А. А., Бутузов А. С.* Исследование длительной водостойкости и долговечности древесно-стружечных плит на основе связующего с алюминийсодержащим модификатором // Известия СПбГЛТА. 2009. № 186. С. 163—174.
11. *Леонович А. А., Рабыш А. А.* Проблема создания биостойких древесностружечных плит на карбамидоформальдегидном связующем // Древесные плиты: теория и практика. 12-я Междунар. научно-практич. конф., 18—19 марта 2009 г. / под ред. А. А. Леоновича. СПб., 2009. № 10. С. 68—73.
12. *Азаров В. И., Кононов Г. Н., Чекунин Д. Б.* Исследование полиорганосилоксанов в свете их применения при производстве композиционных целлюлозно-полимерных материалов с использованием кремнийорганических соединений // Вестник МГУЛ — Лесной вестник. 2007. № 6. С. 97—102.
13. *Чекунин Д. Б.* Применение полиорганосилоксанов при производстве тарного картона // Технология и оборудование для переработки древесины: Науч. тр. М.: МГУЛ, 2005. Вып. 335. С. 251—254.
14. *Чекунин Д. Б.* Древесно-полимерные материалы с применением кремнийорганических соединений: Автореф. … дис. канд. техн. наук. М., 2008. 24 с.
15. *Чекунин Д. Б., Кононов Г. Н., Самарцева О. С.* Целлюлозно-полимерные материалы с применением кремнийорганических соединений // Технология и оборудование для переработки древесины: Науч. тр. М.: МГУЛ, 2005. Вып. 331. С. 270—273.
16. *Чубинский А. Н., Варанкина Г. С.* Формирование низкотоксичных древесно-стружечных плит с использованием модифицированных клеёв // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 2013. № 6. С. 67—72.
17. *Chubinsky A., Brutyan K.* Formation of Particle Boards with Low Toxicity // Proceedings of Saint-Petersburg Forest Engineering Academy. 2009. Vol. 186. P. 156—162.
18. *Варанкина Г. С., Чубинский А. Н., Брутян К. Г.* Модифицированные карбамидоформальдегидные и феноло-формальдегидные клеи для древесно-стружечных плит и фанеры // Клеи, Герметики, Технологии. 2017. № 6. С. 12—14.
19. *Русаков Д. С., Варанкина Г. С., Чубинский А. Н.* Модификация феноло- и карбамидоформальдегидных смол побочными продуктами производства целлюлозы // Клеи, Герметики, Технологии. 2017. № 8. С. 16—20.

20. *Леонович А. А., Войтова Е. Н.* Повышение экологической безопасности древесно-стружечных плит // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 2014. № 6. С. 120—128.
21. *Леонович А. А., Шелоумов А. Л.* Исследование превращений компонентов древесных плит // Химия растительного сырья. 2010. № 2. С. 169—176.
22. *Леонович А. А.* О древесных композиционных материалах ближайшего будущего // Древесные плиты: теория и практика: Материалы 20-й Междунар. научно-практич. конф. / Под ред. А. А. Леоновича. СПб., 2017. С. 11—16.
23. *Азаров В. И., Кононов Г. Н., Чекунин Д. Б., Пахомов, Е. И.* Микроскопические исследования структурообразования полиорганосилоксанов на целлюлозосодержащих подложках // Технология и оборудование для переработки древесины: Науч. тр. Вып. 335. М.: МГУЛ, 2005. Вып. 335. С. 254—259.
24. *Азаров В. И., Буров А. В., Оболенская А. В.* Химия древесины и синтетических полимеров: Учебник для вузов. СПб.: СПбГЛТА, 1999. 628 с.
25. *Рожкова Н. Н.* Наноуглерод шунгитов. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2011. 100 с.
26. *Рожкова Н. Н.* Технологии для многоуровневой активации наноуглерода шунгитовых пород // Геодинамика, магматизм, седиментогенез и минерагения Северо-Запада России. Петрозаводск: Институт геологии КарНЦ РАН, 2007. С. 335—339.
27. *Voigt B., McQueen D. H., Pelisˇkova M., Rozhkova N.* Electrical and Mechanical Properties of Melamine — Formaldehyde — Based Laminates With Shungite Filler // Polymer. Composite, 2005. Vol. 26 (4). P. 552—562.

References

1. *Burdin N. A.* Timber industry: state, problems, prospects. Moscow: MGUL, 2000. 473 p. (In Rus.)
2. GOST 10632-2007. Particle boards. Technical conditions. Moscow: publishing house of standards, 2007. 10 p. (In Rus.)
3. TU 13-5747575-14-14-89. Urea-formaldehyde resin CF-NFP. Moscow: publishing house of standards, 1989. 20 p. (In Rus.)
4. *Kamen'kov S. D., Vasiliev V. V.* Technology of particle boards: a textbook on course and diploma design. St. Petersburg: Spbglta, 2006. 100 p. (In Rus.)
5. *Karasev E. I.* The Development of production of wood boards : proc. manual for universities. Moscow: MGUL, 2001. 127 s. (In Rus.)
6. *Tsvetkov V. E., Yakunkin A. A.* Salts of organic acids are an effective modifier used for the production of particle boards // Technology and equipment for wood processing: Scientific works. Moscow: at MSFU, 2007. Vol. 338. P. 172—175. (In Rus.)
7. *Tsvetkov V. E., Yakunkin A. A.* Salts of organic acids are an effective modifier used for the production of particle boards // Bulletin of the MSFU-Forest Bulletin. 2007. Vol. 6 (55). P. 109—110. (In Rus.)
8. *Tsvetkov V. E., Yakunkin A. A., Pasko Yu. V., Kremnev K. V.* The Structure of urea-formaldehyde oligomers // Technology and equipment for wood processing: Scientific works. Moscow: at MSFU, 2007. Vol. 338. P. 183—184. (In Rus.)
9. *Yakunkin A. A.* Chipboard based on urea-formaldehyde resins, modified with salts of polyfunctional acids.: Abstract of the thesis for the degree of Ph. D. in engineering. Moscow, 2008. 21 p. (In Rus.)
10. *Leonovich A. A., Butuzov A. S.* Investigation of long-term water resistance and durability of particle boards based on binder with aluminum-containing modifier // Izvestiya SPbSFTA. 2009. No. 186. P. 163—174. (In Rus.)

11. *Leonovich A. A., Rabysh A. A.* the Problem of creating biostable particle boards on urea-formaldehyde binder // Wood plates: theory and practice. 12th international scientific and practical conference, March 18—19, 2009 / Edited by A. A. Leonovich. St. Petersburg, 2009. No. 10. P. 68—73. (In Rus.)
12. *Azarov V. I., Kononov G. N., Chekhonin D. B.* Investigation of polyorganosiloxanes in the light of their application in the production of composite cellulose-polymer materials using organosilicon compounds // Bulletin of the MSFU — Forest Bulletin. 2007. No. 6. P. 97—102. (In Rus.)
13. *Chekunin D. B.* The Use of polyorganosiloxanes in the production of containerboard // Technology and equipment for wood processing: proceedings of Moscow State Forest University. Moscow, 2005. Vol. 335. P. 251—254. (In Rus.)
14. *Chekunin D. B.* Wood-polymer materials using organosilicon compounds: Abstract of the thesis for the degree of PhD in technical Sciences. Moscow, 2008. 24 p.
15. *Chakunin D. B., Kononov G. N. Samartseva O. S.* Pulp and polymer materials using organosilicon compounds // Technology and equipment for wood processing: Scientific works. Moscow: Moscow state Forest University, 2005. Vol. 331. P. 270—273. (In Rus.)
16. *Chubinsky A. N., Varankina G. S.* Formation of low-toxic particle boards and the use of modified adhesives // Proceedings of higher educational institutions. Forest journal. 2013. No. 6. P. 67—72. (In Rus.)
17. *Chubinsky A., Brutyan K.* Formation of Particle Boards with Low Toxicity // Proceedings of Saint-Petersburg Forest Engineering Academy. 2009. Vol. 186. P. 156—162.
18. *Varankina G. S., Chubinsky A. N., Brutyan K. G.* Modified urea-formaldehyde and phenol-formaldehyde adhesives for chipboard and plywood // Glues, Sealants, Technologies. 2017. No. 6. P. 12—14. (In Rus.)
19. *Rusakov D. S., Varankina G. S., Chubinsky A. N.* Modification of phenol- and urea-formaldehyde resins by-products of cellulose production // Glues, Sealants, Technologies. 2017. No. 8. P. 16—20. (In Rus.)
20. *Leonovich A. A., Voitova E. N.* Increase of ecological safety of particle boards // Proceedings of higher educational institutions. Forest journal. 2014. No. 6. P. 120—128. (In Rus.)
21. *Leonovich A. A., Sheloumov A. L.* Research of transformations of components of wood plates // Chemistry of plant raw materials. 2010. No. 2. P. 169—176. (In Rus.)
22. *Leonovich A. A.* Concerning wood composite materials of the nearest future // Wood plates: theory and practice. Proceedings of the 20th International scientific and practical conference / Edited by A. A. Leonovich. 2017. P. 11—16. (In Rus.)
23. *Azarov V. I., Kononov G. N., Yakunin D. B., Pakhomov E. I.* Microscopic studies of structure formation of polyorganosiloxanes on cellulose-containing substrates // Technology and equipment for wood processing: Scientific works. Moscow: MSFU, 2005. Vol. 335. P. 254—259. (In Rus.)
24. *Azarov V. I., Burov A. V., Obolenskaya A. V.* Chemistry of wood and synthetic polymers: Textbook for universities. St. Petersburg: SPbSFTA, 1999. 628 p. (In Rus.)
25. *Rozhkova N. N.* Nanocarbon of shungites. Petrozavodsk: KarSC RAS, 2011. 100 s. (In Rus.)
26. *Rozhkova N. N.* Technologies for multilevel activation of nanocarbon of shungite rocks // Geodynamics, magmatism, sedimentogenesis and mineralogy of the North-West of Russia. Petrozavodsk: Institute of Geology KarSC RAS, 2007. P. 335—339. (In Rus.)
27. *Voigt B., McQueen D. H., Pelis˘kova M., Rozhkova N.* Electrical and Mechanical Properties of Melamine — Formaldehyde — Based Laminates With Shungite Filler // Polymer. Composite, 2005. Vol. 26 (4). P. 552—562.

© Панов Н. Г., Васильев С. Б., 2019