

С.В. Федорченко, С.А. Курта

Синтез малотоксичних карбамідоформальдегідних смол з використанням доконденсації

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Розглянуто вплив аміно- і гідроксилвмісних модифікаторів під час проведення реакції доконденсації та різних каталітичних систем реакції конденсації на зменшення токсичності карбамідоформальдегідних смол. Показано, що застосовуючи модифікатори одночасно з карбамідом на стадії доконденсації, можна значно зменшити токсичність смол і одержати малотоксичні карбамідоформальдегідні смоли, на основі яких можуть виготовлятися якісні деревинностружкові і деревинноволокнисті плити класу токсичності Е1 (емісія формальдегіду <10 мг/100 г плити).

Ключові слова: малотоксичні карбамідні смоли, доконденсація, аеросил, меламін, етиленгліколь.

S. V. Fedorchenko, S. A. Kurta

Synthesis of Low Toxic Urea-Formaldehyde Resins with Additional Condensation

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

It was considered influence of amino- and hydroxyl-containing modifiers and various catalytic systems on the reduction the toxicity of urea-formaldehyde resins in conditions in carrying out of reaction of additional condensation. It is shown, that using the specified modifiers simultaneously with an urea on stage of additional condensation one can decrease the resins toxicity and get urea-formaldehyde resins, on the base of which one can produce qualitative wood shaving and wood fibers slabs of toxicity class E1 (formaldehyde emission ≤ 10 mg/100 g of slab).

Key words: low toxic urea-formaldehyde resins, additional condensation, silica, melamine, ethylene glycol.

Стаття постуила до редакції 21.03.2011; прийнята до друку 20.04.2011.

Вступ

1. Промисловий випуск карбамідоформальдегідних смол в Україні щороку збільшується, що зумовлено зростаючими потребами деревообробної, меблевої, паперової, будівельної та інших галузей промисловости. Для випуску якісних і конкурентоспроможних виробів деревообробна промисловість України потребує малотоксичних карбамідоформальдегідних смол із низьким вмістом вільного формальдегіду і стабільними під час зберігання характеристиками. Проблема одержання таких карбамідоформальдегідних смол на українських виробництвах є надзвичайно актуальною.

2. У готовій карбамідоформальдегідній смолі завжди присутні невеликі кількості непрореагованого формальдегіду. Певний відсоток вільного

формальдегіду – це показник завершености процесу. Позитивна роль вмісту вільного формальдегіду в КФС полягає в тому, що він сприяє стабілізації смоли, перешкоджаючи подальшій її конденсації і гідратації. Проте, виділення вільного формальдегіду при переробці смол та при експлуатації виготовлених на їх основі виробів є одним із найбільш істотних недоліків карбамідоформальдегідних смол, і змушує приймати особливі заходи для створення безпечних умов праці і проживання людей. Особливо велика кількість формальдегіду виділяється під час виробництва деревинностружкових плит методом гарячого пресування, де карбамідоформальдегідна смола є зв'язуючим компонентом. Частина метилолкарбамідів та диметиленетерних зв'язків у молекулах смоли розкладається з утворенням вільного формальдегіду, що виділяється в повітря, а також

адсорбується плитою, погіршуючи її якість та санітарно-гігієнічні властивості [1].

3. Вміст вільного формальдегіду в деревинній плиті (залишковий формальдегід) відіграє значну роль при ідентифікації плити на відповідність міжнародному європейському стандарту, і є поширеним показником екологічності плити. Перевищення допустимої концентрації формальдегіду в робочому і житловому приміщенні та тривалий вплив спричинює подразнення слизових оболонок верхніх дихальних шляхів і очей людей, шкірні висипи, захворювання центральної нервової системи, алергенні і мутагенні ефекти [2].

4. Проблема токсичності деревинних плит на основі карбамідоформальдегідних смол, зумовлена виділенням з них вільного формальдегіду, вивчається вже тривалий час. Ці дослідження змогли виявити механізми реакцій, шляхи утворення і виділення формальдегіду з карбамідоформальдегідних смол, а також з деревинних плит у технологічному процесі їх одержання і при експлуатації.

5. Науково-дослідні роботи зі зниження емісії формальдегіду велися з самого початку промислового виробництва карбамідоформальдегідних смол і деревинних плит у наступних напрямках: оптимізація технологічних параметрів синтезу смол [3]; використання модифікуючих агентів [4], знаходження хемічних добавок, що зв'язують формальдегід у процесі синтезу смол, пресування деревинностружкових плит і експлуатації виготовлених з них виробів [5, 6]. Розроблено методи одержання деревинних плит, де в якості зв'язувального компоненту використовуються менш токсичні речовини, оліго- або полімери, що не містять формальдегід, і дозволяють значно розширити спектр властивостей плит, отриманих на їх основі [7, 8]. Однак, виробники деревинних матеріалів продовжують орієнтуватися на використання карбамідоформальдегідних смол, оскільки компоненти для синтезу цих смол найдешевші, і їх використання у технологічних процесах добре налагоджене. Як показали результати досліджень і промислової перевірки, перспективним напрямком покращення характеристик смоли залишається синтез малотоксичних карбамідоформальдегідних смол із доконденсацією за допомогою модифікуючих агентів, що значно економічніше і технологічніше інших методів виробництва високоякісних деревинностружкових і деревинноволокнистих плит [9-12].

6. Метою роботи було одержання карбамідоформальдегідної смоли з низьким вмістом вільного формальдегіду для виготовлення якісних деревинностружкових плит класу емісії вільного формальдегіду E1. У роботі запропоновано спосіб ефективного зниження токсичності карбамідоформальдегідної смоли шляхом використання для доконденсації модифікуючих агентів одночасно з

карбамідом, а також випробовування нових речовин для створення лужного і кислого середовища реакційної маси.

I. Експериментальна частина

1.1. Синтез карбамідоформальдегідної смоли з форконденсату із використанням різних каталітичних систем.

1. На виробництві карбамідоформальдегідних смол неперервним способом на стадії доконденсації застосовується каталітична система H_2SO_4-NaOH (сульфатна кислота з масовою часткою основної речовини 1,5–2 % та 5 %-ий натрій гідроксид).

2. На першому етапі дослідження розглядався вплив інших каталітичних систем на процес доконденсації карбамідоформальдегідних смол, вміст вільного формальдегіду та інші показники кінцевого продукту. У лабораторних умовах під час доконденсації смоли випробовувались такі каталітичні системи:

- H_3PO_4 (масова частка основної речовини $\omega=1,5-2\%$) – $NaOH$ ($\omega=5\%$);
- CH_3COOH ($\omega=66\%$) – $NaOH$ ($\omega=5\%$);
- CH_3COOH ($\omega=66\%$) – MEA (моноетаноламін) ($\omega=98,7\%$).

3. Для доконденсації відбирали проби форконденсату – напівпродукту, технологічного розчину моно- і диметилполіоксидних карбаміду та розчиненого у воді формальдегіду [13]. На установі, яка складається з чотиригорлої колби у водному термостаті з автоматичним регулятором температури, було змодельовано стадію поліконденсації промислового процесу одержання смол. Синтез проводили із додержанням всіх умов ведення процесу у відповідності з технологічним регламентом цеху [14]. При аналогічних умовах проводили доконденсацію смоляного розчину, використовуючи каталітичні системи H_3PO_4-NaOH , $CH_3COOH-NaOH$ і $CH_3COOH-MEA$. Використання оцтової кислоти з масовою часткою $\omega=66\%$ пояснюється тим, що оцтова кислота належить до класу слабких кислот, тому тільки 66 %-ий розчин дає значення водневого показника $pH=1,85$ – такий, як сульфатна та ортофосфатна кислоти з масовою часткою основної речовини 1,5–2 %. Те саме стосується і моноетаноламіну: водневий показник pH 5 %-го розчину натрій гідроксиду складає 13,1, а 98,7 %-го розчину моноетаноламіну – 13,9 [13].

1.2. Синтез карбамідоформальдегідної смоли з внесенням аеросилу як регулятора кислотності.

1. Зважаючи на отримані результати продовжувалось дослідження неперервного процесу синтезу карбамідоформальдегідних смол для покращення їх властивостей, зокрема, зменшення вмісту вільного і залишкового формальдегіду. Вивчалось використання аеросилу – діоксиду

кремнію – в якості регулятора рН разом з поетапним внесенням у нестабілізовану реакційноздатну смолу карбаміду для доконденсації. Поступовим внесенням карбаміду для доконденсації у смолу досягається вищий ступінь взаємодії формальдегіду з карбамідом, утворюються метилкарбаміди, які солюбілізуються молекулами смоли і стабілізують смолу водневими зв'язками. Аеросил вибрано в якості регулятора рН тому, що завдяки своїм ультрадисперсним розмірам частинок ($d=0,1-0,09$ мкм), які рівномірно розподіляються в смолі, і кислій реакції поверхневих груп $-SiOH$ на розвиненій питомій поверхні (175 ± 25 м²/г), він забезпечує м'яке зниження рН у всьому об'ємі реакційної суміші без місцевих перенасичень. Водна дисперсія аеросилу має рН=3,6-4,3, тому, під час додавання певної кількості аеросилу в реакційну суміш, можна досягнути зниження рН до 6,5-6,8. рН реакційної суміші без додавання аеросилу становить 7,0-7,5, а внесення при цьому 100 % кількості карбаміду спричинюватиме тільки реакцію приєднання формальдегіду до карбаміду з утворенням метилльних похідних карбаміду. При одночасному додаванні аеросилу і карбаміду в реакційній суміші проходить доконденсація з утворенням метиленових зв'язків.

2. Нестабілізовану смолу завантажували в чотиригорлу колбу місткістю 500 мл. Після встановлення температури смоли 338-343 К, при рН=7,5-8,5 вносили 25 % від загальної кількості карбаміду, розрахованої для зв'язування вільного формальдегіду до встановлення мольного співвідношення Ф:К = 1,1:1, та 0,5 % від маси реакційної суміші аеросилу марки А-175. Процес проводили за постійної температури впродовж 50 хв. Потім термостат вимикали, вносили решту (75 %) розрахованого карбаміду і витримували смолу до поступового охолодження (303 К) впродовж 12 год.

1.3. Синтез карбамідоформальдегідної смоли з форконденсату із використанням модифікаторів.

1. Для покращення фізико-механічних характеристик карбамідоформальдегідних смол додають різноманітні модифікатори під час синтезу смоли чи її переробці. На наступному етапі досліджень з покращення властивостей смол вивчався вплив доконденсації меламіном і етиленгліколем на зменшення вільного і залишкового формальдегіду в карбамідоформальдегідній смолі.

2. Для доконденсації використовували розчин форконденсату, який переробляли в кислому та лужному середовищах. Після досягнення відповідної в'язкості смолу охолоджували до температури 353 К і додавали розраховану кількість карбаміду для встановлення мольного співвідношення вільного формальдегіду і карбаміду Ф:К=1:0,5. Карбамід додавали у 2-3 прийоми в залежності від того, як знижувався вміст вільного формальдегіду в смолі. Після цього

додавали меламін у розрахунку 0,5-0,75 % від кількості карбаміду, потрібного для доконденсації. Етиленгліколь додавали у мольному співвідношенні формальдегіду до етиленгліколю 1:0,3-1. Доконденсацію смоли проводили при тій же температурі, що й з карбамідом – 361-365 К – впродовж 40-60 хв. Після цього температуру доконденсації знижували до 313 К і стабілізували смолу $Na_2V_4O_7 \cdot 10H_2O$ у розрахунку 0,2 % від маси карбаміду, поданого на доконденсацію.

1.4. Визначення вмісту залишкового формальдегіду.

Використаний метод визначення залишкового формальдегіду полягає в екстрагуванні формальдегіду із зразків отвердженої смоли киплячим толуеном, поглинанні формальдегіду дистильованою водою і йодометричному титруванні розчиненого у воді формальдегіду.

II. Результати та обговорення

2.1. Вплив каталітичних систем на процес доконденсації карбамідоформальдегідних смол.

1. За даними табл. 1, зміна каталітичних систем мало впливає на зміну концентрації вільного формальдегіду в готовій карбамідоформальдегідній смолі:

$$\Delta = C(\text{до}) - C(\text{після}), \quad (1)$$

де $C(j)$ – концентрація.

Тут можна говорити лише про тенденцію впливу каталітичних систем на зміну концентрації CH_2O . Так, за 3-ма найбільшими Δ (%) для досліджених каталітичних систем можна скласти мажорантний ряд ефективності:

$$\begin{aligned} (CH_3COOH-MEA) &< (CH_3COOH-NaOH) < \\ &2,78\% \qquad \qquad \qquad 3,41\% \\ &< (H_2SO_4-NaOH) < (H_3PO_4-NaOH). \end{aligned} \quad (2)$$

3,44% \qquad \qquad \qquad 3,75%

Разом з тим, за залишковим середнім вмістом вільного CH_2O після доконденсації, виходячи із результатів, зведених у мінорантний ряд:

$$\begin{aligned} (CH_3COOH-NaOH) &> (H_2SO_4-NaOH) > \\ &1,70\% \qquad \qquad \qquad 0,91\% \\ &> (CH_3COOH-MEA) > (H_3PO_4-NaOH) \end{aligned} \quad (3)$$

0,55% \qquad \qquad \qquad 0,42%

можна, як за (2), так і за (3), віддати перевагу каталітичній системі (H_3PO_4-NaOH).

Серед запропонованих каталітичних систем (табл. 1) за іншими показниками перевагу слід надати системі H_3PO_4-NaOH : доконденсована смола має нормальну консистенцію, життєздатність (збереження характеристик смоли під час зберігання) складає від 32 до 105 діб. Але необхідно відзначити, що при розчиненні у воді така смола злегка коагулює. Найдовшу життєздатність проявляють смоли, одержані при застосуванні каталітичної системи H_2SO_4-NaOH , найгірші за життєздатністю (25-30 діб) смоли утворюються при застосуванні каталітичної системи $CH_3COOH-MEA$.

Таблиця 1

Вплив каталітичних систем на вміст вільного формальдегіду в доконденсованих карбамідоформальдегідних смолах

H ₂ SO ₄ -NaOH			H ₃ PO ₄ -NaOH			CH ₃ COOH-NaOH			CH ₃ COOH-MEA		
Вміст вільного CH ₂ O, %		Життєздатність, доба	Вміст вільного CH ₂ O, %		Життєздатність, доба	Вміст вільного CH ₂ O, %		Життєздатність, доба	Вміст вільного CH ₂ O, %		Життєздатність, доба
До доконденсації	Після доконденсації		До доконденсації	Після доконденсації		До доконденсації	Після доконденсації		До доконденсації	Після доконденсації	
4,53	0,68	105	0,92	0,52	105	5,48	2,66	29	4,70	0,65	30
2,88	0,96	32	5,26	0,20	30	4,85	1,00	91	2,33	0,40	25
3,6	0,99	60	4,21	0,68	43	5,00	1,43	86	2,95	0,60	29
4,85	1,00	90	2,95	0,28	35	-	-	-	-	-	-

Таблиця 2

Фізико-хімічні властивості карбамідоформальдегідної смоли, одержаної з поетапним додаванням карбаміду (25 % і 75 %) і 0,5 % А-175

№ п/п	pH	Умовна в'язкість, с	Вміст вільного CH ₂ O, % мас.	Вміст залишкового CH ₂ O, % мас.	Вміст сухого залишку, %
1	6,5	88	0,098	0,021	64,9
2	6,75	75	0,2	0,029	69,3
3	6,35	104	0,24	0,03	72,8
4	6,55	80	0,17	0,029	68,96
5	6,45	71	Відс.	0,031	65,83
6	6,35	145	0,57	0,022	73,85
Середнє значення	6,55	93,5	0,15	0,027	69,45

2. Фізико-хімічні властивості карбамідоформальдегідної смоли марки КФ-МТ-15, одержаної за діючою промисловою технологією, такі: рН смоли – 7,5, умовна в'язкість – 77,4 с, вміст вільного формальдегіду – 0,24 %, вміст залишкового формальдегіду – 0,27%, сухий залишок – 64%.

3. Згідно результатів дослідження з внесення аеросилу в якості регулятора кислотності, поданих у табл. 2, при додаванні в реакційну суміш поетапно 25% і 75% розрахованого карбаміду для доконденсації і 0,5 % мас. аеросилу вдається досягти зменшення вільного формальдегіду до 0,15 % у доконденсованій смолі у порівнянні з 0,24 % вільного формальдегіду в смолі КФ-МТ-15, отриманій за діючою технологією. Також встановлено, що внесення на I етапі в реакційну суміш 25 % загальної кількості карбаміду для доконденсації разом з 0,5 % мас. аеросилу А-175 і решти 75 %

карбаміду на II етапі дає можливість отримати смолу, яка містить 0,027 % залишкового формальдегіду (5,4 мг на 100 г плити), що в 10 разів менше, ніж у промисловій смолі марки КФ-МТ-15.

2.2. Вплив модифікаторів на властивості карбамідоформальдегідних смол.

1. Як видно із табл. 3, при додаванні на стадії доконденсації малих кількостей меламіну (0,5-0,75 % від маси карбаміду) можна різко зменшити (у 10 разів) вміст вільного формальдегіду в доконденсованій смолі – до 0,1-0,06 % і менше.

2. У подальшому технологію доконденсації смоли з меламіном удосконалювали: температуру реакції доконденсації з карбамідом підтримували в межах 361-365 К, а з меламіном – у межах 349-353 К; на стадії доконденсації смоли з карбамідом витримували мольне співвідношення Ф:К=1:0,5; карбамід подавали одностадійно; час доконденса-

ції складав 2-4 год.; доконденсацію смоли з меламіном проводили при мольному співвідношенні формальдегіду і меламіну Ф:Мел.=3:1; 4:1; 5:1; 6:1 (час доконденсації становив в основному 60 хв., рН реакційного середовища 7-7,2) тощо.

Згідно з рис. 1, найоптимальнішим співвідношенням на стадії доконденсації смоли з меламіном є мольне співвідношення Ф:Мел.=3:1. При такому співвідношенні можна одержати смолу з вмістом вільного формальдегіду в готовому продукті від 0,085 % і менше.

3. У лабораторних умовах були виготовлені зразки деревинностружкових плит з використанням доконденсованої карбамідом і меламіном смоли, вміст вільного формальдегіду в якій складав 0,06 %. Аналіза показала, що з 100 г плити виділилось 9,75 мг вільного формальдегіду. Це свідчить про те, що застосування поряд з карбамідом невеликої кількості меламіну для доконденсації дозволяє одержати карбамідоформальдегідні смоли, з яких можна виготовляти

деревинностружкові плити класу емісії вільного формальдегіду Е1.

4. Спирти здатні взаємодіяти із формальдегідом з утворенням напівацеталей, що приводить до зменшення концентрації вільного формальдегіду, гальмування реакції метилолування і зведення до мінімуму самочинного зниження рН реакційної суміші [16]. Утворені метилольні групи метилолпохідних карбаміду взаємодіють із спиртами, утворюючи етери. Результати досліджень доконденсації смоли з етиленгліколем, що зведені в табл. 4, показують, що при мольному співвідношенні вільний формальдегід : етиленгліколь = 1:1 можна досягти зниження вмісту вільного формальдегіду до 0,03 %. На основі смоли із вмістом формальдегіду 0,093 % був виготовлений зразок деревинностружкової плити, з 100 г якої виділилось 34 мг формальдегіду, що допустимо тільки для виготовлення деревинностружкових плит класу Е3 (використання для будівельних потреб).

Таблиця 3

Результати доконденсації карбамідоформальдегідної смоли з меламіном

Вихідний вміст вільного CH_2O , %	Кількість карбаміду, г			Проміжний вміст вільного CH_2O , %	Кількість меламіну, г	Кількість меламіну відносно карбаміду, %	Кінцевий вміст вільного CH_2O , %
	I етап	II етап	III етап				
4,43	62	31	—	0,9	0,47	0,5	0,09
2,56	54	15,8	—	0,49	0,35	0,5	0,08
3,79	79,6	10,6	—	0,76	0,45	0,5	0,06
3,95	65,2	10,9	4,7	0,52	0,7	0,75	0,1
3,3	67,2	10,4	4,1	0,51	0,6	0,75	0,1

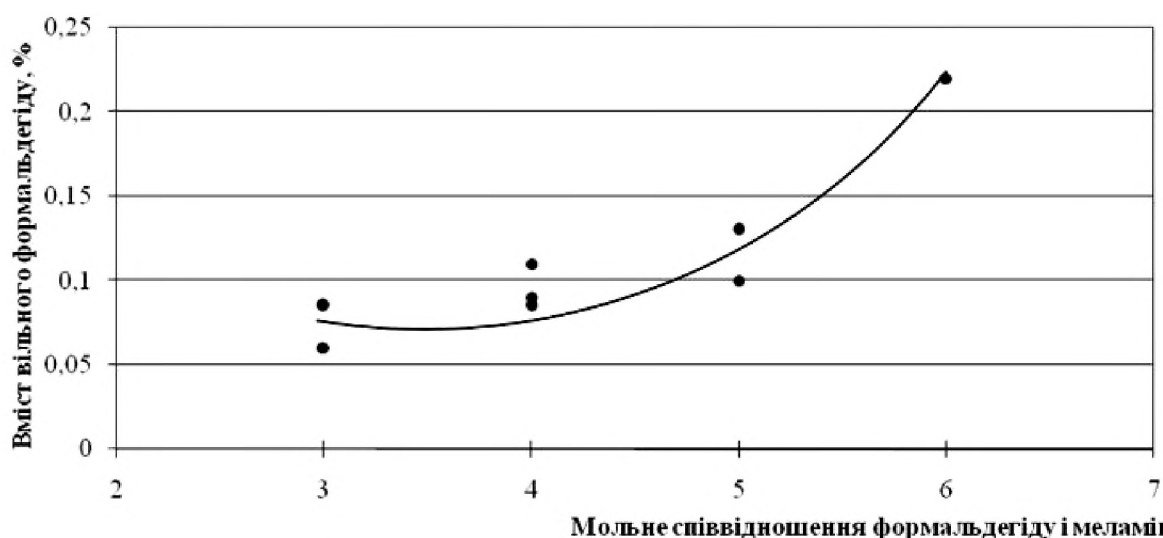


Рис. 1. Залежність вмісту CH_2O , у карбамідоформальдегідній смолі від мольного співвідношення формальдегіду і меламіну на стадії лужної доконденсації меламіном (рН=7-7,2, Т=349-353 К).

Доконденсація карбамідної смоли із застосуванням карбаміду і етиленгліколю

№ п/п	I етап			II етап			III етап			Вміст вільного CH ₂ O в готовій смолі, %
	Вміст вільного CH ₂ O, %	Кількість карбаміду, г	Мольне співвідношення CH ₂ O : карбаміду	Вміст вільного CH ₂ O, %	Кількість карбаміду, г	Мольне співвідношення CH ₂ O : карбаміду	Вміст вільного CH ₂ O, %	Кількість карбаміду, г	Мольне співвідношення CH ₂ O : етиленгліколю	
1	1,12	8,4	1:0,75	0,89	4,5	1 : 0,5	0,59	6,1	1 : 1	0,093
2	1,19	12	1 : 1	1	5	1 : 0,5	0,2	2,1	1 : 1	0,06
3	1,57	8	1 : 0,5	0,6	2,5	1 : 0,4	0,33	3,4	1 : 1	0,03
4	1,06	5,3	1 : 0,5	—	—	—	0,43	4,0	1 : 0,9	0,03
5	0,88	3	1 : 0,5	—	—	—	0,2	2,0	1 : 1	відс.
6	1,34	6,7	1 : 0,5	0,75	3,8	1 : 0,5	0,2	2,0	1 : 1	0,08
7	3,82	19,1	1 : 0,5	0,66	1,65	1 : 0,5	0,21	2,1	1 : 1	0,05
8	1,63	8,2	1 : 0,5	—	—	—	0,6	2,0	1 : 0,3	0,08
9	1,7	9	1 : 0,5	1,1	5	1 : 0,5	0,66	5,0	1 : 0,73	відс.

Висновки

1. У результаті проведених досліджень одержано якісну малотоксичну карбамідоформальдегідну смолу із низьким вмістом вільного та залишкового формальдегіду, придатну для виготовлення екологічно чистих деревинно-стружкових і деревинноволокнистих плит класу емісії вільного формальдегіду E1 (< 10 мг на 100 г деревинно-стружкової плити).

2. Встановлено вплив на фізико-хімічні характеристики карбамідоформальдегідної смоли поступового внесення карбаміду разом з аеросилом марки А-175 як регулятором рН реакційного середовища на стадії лужної доконденсації процесу синтезу. Внесення на I етапі 25% розрахованої кількості карбаміду для доконденсації разом з 0,5% масових аеросилу і решти 75% кількості карбаміду на II етапі дозволяє отримати якісну карбамідоформальдегідну смолу із зменшеним вмістом залишкового (5,4 мг на 100 г плити) та вільного формальдегіду (0,15% мас.).

3. Встановлено, що зміна каталітичних систем суттєво не впливає на зменшення вільного формальдегіду в готових КФС. Найкращу життє-

здатність (тривалість зберігання при стабільних характеристиках) проявляють смоли, одержані при застосуванні каталітичної системи H₂SO₄ – NaOH.

4. Досліджено можливість зменшення вмісту вільного і залишкового формальдегіду в КФС за рахунок введення на стадії доконденсації таких добавок як меламін і етиленгліколь. Аналіза виготовлених у лабораторних умовах зразків деревинно-стружкових плит на основі цих смол показала, що застосовуючи для доконденсації, поряд з карбамідом невеликі кількості меламіну 0,5-0,75% від маси карбаміду, можна одержати малотоксичні карбамідоформальдегідні смоли з вмістом вільного формальдегіду за масою 0,08-0,1% для виготовлення деревинно-стружкових плит класу E1 з емісією вільного формальдегіду до 10 мг на 100 г плити.

5. Найоптимальнішим співвідношенням формальдегіду і меламіну на стадії доконденсації смоли з меламіном є мольне співвідношення формальдегіду і меламіну 3:1. При такому співвідношенні можна одержати смолу з вмістом вільного формальдегіду в готовому продукті від 0,085% і менше.

Література

1. Торицын А.В., Балакин В.М., Рязкина Ю.С. Малотоксичные ДСП на основе КФС // Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. научн. тр. Урал. гос. лесотехн. акад. – Екатеринбург: Изд-во. Урал. гос. лесотехн. акад. – 1999. – С. 62-70.

2. **Vargha V.** Urea-formaldehyde resins and free formaldehyde content // Acta Biol Hung. – 1998. – Volume 15. – Issue 5. – P. 259-265.
3. **Влияние технологических факторов** на снижение содержания свободного формальдегида в древесноволокнистых плитах / Ribaru D., Jama R. // Indlelmn. – 1988, 39. – №2. – С. 64-67.
4. **Deka M., Saikia C.N.** Chemical modification of wood with thermosetting resin: effect on dimensional stability and strength property // Bioresource Technology. – 2000. – Volume 73. – Issue 2. – P. 179-181.
5. **Хотилевич П.А.** Методы снижения токсичности древесностружечных плит // Вестник лесопромышленника. – 2003. – № 3. – С. 4-6.
6. **Абрамов В.Н.** Разработка эффективного акцептора формальдегида и технологических режимов изготовления плит класса E1 // Фонд инновационных проектов “Креатор”. – Внес. 26.02. 2003. – 6 с.
7. **Леонович А.А., Коврижных Л.П., Корнеев В.И., Богоявленская Т.А.** Силикатосодержащее связующее для ДСП класса E1 // Древесные плиты: теория и практика: 2-й научно-практический семинар, Санкт-Петербург, 17-18 марта. 1999. – Санкт-Петербург: Изд-во СПбЛТА. – 1999. – С. 21-23.
8. **Анохин А.Е.** Заменитель формалина при экологически чистом производстве карбамидных смол // Деревообрабатывающая промышленность. – 1990. – № 12. – С. 11-12.
9. **Задорожная Н.В., Тисленко С.Г.** Снижение токсичности модифицированных карбамидоформальдегидных смол // Труды научно-практического семинара “Состояние и перспективы развития производства древесных плит”, Балабаново, 15-16 марта 2000 г. – Балабаново: МУП “Обнинская типография”. – 2000. – С. 25.
10. **Леонович А.А.** Снижение токсичности древесных плит // Мебельщик. – 2002. – № 5. – С. 16-20.
11. **Курта С.А., Федорченко С.В., Хабер М.В.** Модифікація карбамідоформальдегідних смол на стадії поліконденсації // Вопросы химии и химической технологии. – 2002. – № 3. – С. 77-80.
12. **Kurta S.A., Fedorchenko S.V., Chaber M.V.** Investigation of the stability of the modified urea-formaldehyde resin // Polimery. – Т.XLIX, 2004. – № 1. – P. 49-51.
13. **Эльберт А.А., Доролова О.В.** Влияние природы катализатора на выделение формальдегида из карбамидоформальдегидного связующего // Журнал прикладной химии. – 1988, 61. – № 9. – С. 2063-2067.
14. **Постійний технологічний регламент** цеху з виробництва КФС ЗАТ „Завод карбамідних смол”. – Введ. 31.12.2001. – Калуш, 2001. – 130 с.
15. **Вирпша З., Бжезинський Я.** Аминопласты. – Москва: Химия, 1973. – 342 с.

Федорченко С.В. – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної та аналітичної хемії.

Курта С.А. – кандидат технічних наук, професор кафедри органічної та аналітичної хемії.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.