

Д.С. Русаков, А.Н. Чубинский, Л.Н. Русакова, Г.С. Варанкина

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ КЛЕЕВ

Введение. Современная отечественная промышленность в области производства полимерных материалов не может в должной мере удовлетворить потребности деревообрабатывающих производств в клеях, что наряду с дефицитностью сырья и высокой их стоимостью является сдерживающим фактором в развитии производства клееных древесных материалов [Кондратьев, Кондращенко, 2004; Кондратьев и др., 2010].

В ассортименте связующих постоянно происходит обновление, появляются новые, более совершенные, продукты [Чубинский, Казакевич, 1998; Криворотова, 1999; Варанкина и др., 2002; Варфоломеев, 2007; Варфоломеев и др., 2007; Глебов, Брутян, 2007; Chubov and others, 2008; Matyushenkova, 2008; Глебов и др., 2009; Гоготов и др., 2009; Чубинский, Брутян, 2009; Матюшенкова, 2010; Варанкина, Чубинский, 2014], что соответствует основной тенденции развития производства клеев в мире.

В связи с этим, одной из актуальных задач в области склеивания древесины является поиск новых модификаторов для клеящих смол, которые позволят получать продукцию, обладающую требуемыми эксплуатационными свойствами.

Для целенаправленного изменения и улучшения свойств используемых в деревообработке фенолоформальдегидных смол применяют различные наполнители и модификаторы [Чубинский и др., 2011; Варанкина, Русаков, 2013; Варанкина и др., 2015; Варанкина и др., 2016; Иванов и др., 2017; Русаков и др., 2017], в качестве которых могут быть использованы отходы производства целлюлозы.

Методика исследования. В исследовании применяли фенолоформальдегидную смолу СФЖ-3013, в которую вводили различные модификаторы: пектол, лигносульфонаты технические с размерами частиц 0,01–0,2 мм, шлам холодного отстоя (ШХО) с размерами частиц 0,01–0,2 мм, черные сланцы с размерами частиц 0,005–0,2 мм. Химический состав этих продуктов представлен в табл. 1.

Пектол представляет собой раствор таллового пека в легком талловом масле в соотношении 2 : 1 и в этом случае имеет наименование пектол-Л.

Традиционно пектол используется в целлюлозно-бумажной промышленности в качестве компонента для проклейки мешочной бумаги и картона, а также как средство для повышения клейкости в рецептуре резин.

Выбор пектола для модификации фенолоформальдегидных смол объясняется тем, что смоляные и жирные кислоты, входящие в состав этого продукта, вступают в реакцию с формальдегидом. По данным [Варанкина и др., 2015; Русаков и др., 2017] формальдегид в этом случае может вступать в реакции присоединения по двойным связям жирных и смоляных кислот и возможно участвует в их этерификации (реакции получения сложного эфира).

В продуктах конденсации фенолоформальдегидных смол содержатся моно- и диметиллолфенолы, которые также могут вступать в реакции этерификации с кислотами и присоединения по двойным связям. В такие же реакции по двойным связям могут вступать олеиновая, линолевая и линоленовая кислоты, которые содержатся в талловых продуктах.

Таблица 1

Химический состав модификаторов
Chemical composition of modifiers

<i>Химический состав пектола</i>										
Содержание, % от сухих веществ										
Жирные и смоляные кислоты			Нейтральные и окисленные вещества				Минеральные вещества			
50–52			48–51				0–2			
<i>Химический состав черных сланцев, %</i>										
SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	FeO	SO ₃	C _{орг}
36,32	0,39	4,93	3,25	29,51	3,60	4,44	0,81	0,25	0,03	0,97
<i>Химический состав технических лигносульфонатов, %</i>										
C	O	S	Na	Ca	K	Mg	Прочие			
33,9	46,8	9,5	5,7	–	0,18	0,80	3,12			
<i>Химический состав шлама холодного отстоя</i>										
Содержание, % от сухих веществ										
Лигнин			Нейтральные и окисленные вещества				Минеральные вещества			
93–97			2–3				0,5			

Черные сланцы являются эффективным реакционно-способным модификатором, обладающим способностью ускорять процесс отверждения феноло- и карбаминоформальдегидных клеев [Варанкина, 2015; Варанкина и др., 2016].

Лигносulfонаты представляют собой полидисперсную систему, нестабильное соотношение фракций в которой может оказывать существенное влияние на коллоидно-химические свойства.

Поверхностно-активными компонентами щелока бисульфитной варки целлюлозы высокого выхода наряду с лигносульфонатами являются олигомерные углеводы, содержащие карбоксильные группы (например, полиурониды), состоящие из карбонильной и гидроксильной групп.

При повышенной температуре лигносульфонат легко реагирует с фенолами резорцинового ряда, образуя высокомолекулярные конденсированные продукты. Фенол «сшивает» между собой структурные единицы лигносульфоната; в этой реакции участвуют бензилспиртовые группы (рис. 1).

Это обеспечивает высокую активность комплекса, несмотря на пониженную, по сравнению со щелочами сульфитных варок, степень полимеризации лигносульфонатов.

При поликонденсации фенола с формальдегидом реагируют А-группы лигносульфоната, могут реагировать и В-группы, таким образом, реакция фенолирования конкурирует с реакцией сульфонирования, так как фенолирование лигносульфоната происходит легче, чем простая конденсация.

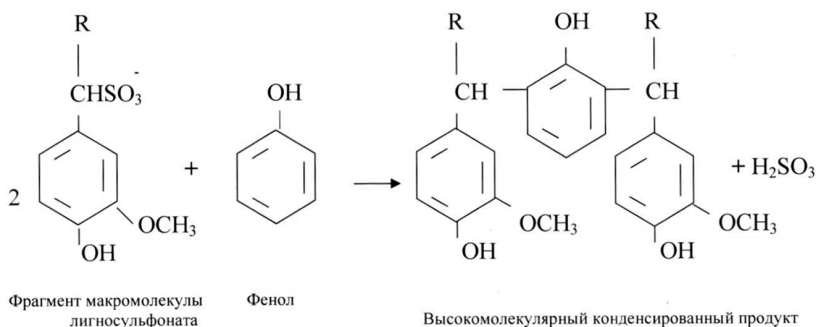


Рис. 1. Реакция фенола со структурной единицей лигносульфоната

Fig. 1. Reaction of phenol with the structural unit of lignosulfonate

Установлено [Русаков, 2016], что реакция конденсации фенола и формальдегида с 10% лигносульфоната или сульфатного лигнина протекает с образованием фенолоформальдегидной смолы с большей долей мостиковых метиленовых и этиленовых фрагментов. Обрыв цепи происходит в результате реакций сополиконденсации фрагментов макромолекулы лигнина с растущей фенолформальдегидной цепью. Образующийся продукт представляет собой смесь полученного сополимера, фрагментов сильно деструктурированной макромолекулы лигнина, а также углеводов и экстрактивных веществ.

Шлам холодного отстоя (ШХО) [Самойлов и др., 1997] – мелкодисперсный порошок, который осаждается в отстойниках при инверсии серной кислотой водного предгидролизата или гидролизата при получении кормовых дрожжей. ШХО представляет собой сложный по составу аморфный, полидисперсный, полифункциональный сополимер, состоящий на 90% из структурных фрагментов лигнина.

Это низкомолекулярная составляющая лигнина содержит метоксильные группы (7,0–10,2%), карбонильные группы (3,5–7,1%), карбоксильные группы (1,5–2%), фенольные гидроксилы (3,2–5,6%). За счет уменьшения молекулярной массы и содержания реакционноспособных функциональных групп (карбоксильных, фенольных гидроксильных) предполагается, что ШХО будет активнее вступать в химические реакции в процессе получения модифицированной фенолоформальдегидной смолы, чем сульфатный лигнин, гидролизный лигнин, лигносодержащее вещество типа «карамели».

В процессе исследования определению подлежали условная вязкость клея через 1 ч после введения модификатора, жизнеспособность клея, продолжительность отверждения и эмиссия формальдегида.

Для исследования химического состава и процесса отверждения модифицированного фенолоформальдегидного клея использовали спектрофотометрию (спектрофотометр, Spесord 30) и дериватографию (дериватограф, STA 409 PC Luxx).

Качество фанеры оценивали содержанием свободного формальдегида в готовой продукции перфораторным методом по ГОСТ 27678, физико-механические свойства фанеры оценивали показателем прочности клеевого соединения при скалывании по клеевому слою; испытания проводили в соответствии с ГОСТ 9624.

Результаты исследования. Результаты исследования показали, что все используемые модификаторы позволяют снизить продолжительность процесса отверждения клея (табл. 2).

Таблица 2

Свойства фенолоформальдегидного клея на основе смолы СФЖ-3013

Properties of phenol-formaldehyde glue based on SFG-3013 resin

Наполнитель, модификатор	Массовое содержание наполнителя, %	Условная вязкость клея через 1 ч после изготовления, с	Жизнеспособность клея, ч	Продолжительность процесса отверждения, с
Без наполнителя	0	49	–	579
Пектол	5–15	82	10–12	450
Лигносulfонаты	5–15	70–75	8–10	485
Шлам холодного отжима	5–25	65–85	5	505
Черные сланцы	5–10	73–75	6–8	471

Сравнительный анализ выявил также, что ни один из исследуемых модификаторов не ухудшает физико-химических свойств фенолоформальдегидных смол и повышает эксплуатационные свойства клеевых соединений.

Для обоснования режимов склеивания и увеличения прочности готовой продукции проведены многофакторные эксперименты по склеиванию фанеры. Склеивание проводили в условиях фанерного производства в соответствии с принятым на предприятии технологическим регламентом. Склеенную фанеру испытывали на прочность при скалывании по клеевому слою.

В результате математико-статистической обработки экспериментальных данных получены зависимости, показывающие, что с увеличением содержания предлагаемых модификаторов в клею растёт и прочность фанеры (рис. 2).

Для обоснования снижения содержания свободного формальдегида в готовой продукции проведен многофакторный эксперимент по склеиванию фанеры в условиях ООО «Леспром СПб». Склеенную фанеру испытывали на содержание свободного формальдегида в готовой продукции.

Зависимость содержания свободного формальдегида в фанере от количества модификаторов в клеевой композиции представлена на рис. 3.

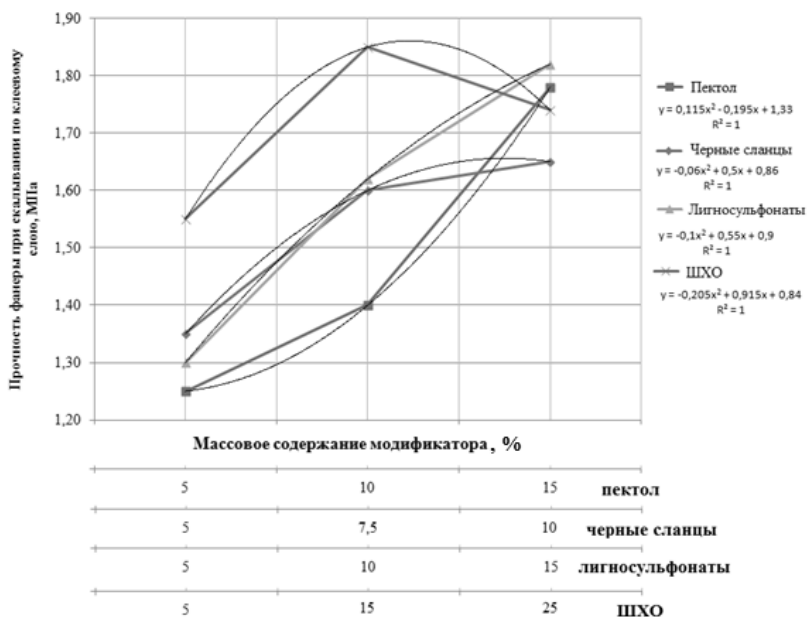


Рис. 2. Зависимость прочности фанеры при скалывании по клеевому слою от массового содержания модификатора

Fig. 2. Dependence of the shear strength of plywood on mass content of the modifier

С увеличением содержания модификаторов в клее содержание свободного формальдегида в готовой продукции снижается (рис. 3).

Для оценки характера действия лигносульфонатов была снята спектрограмма ИК-спектра поглощения клея на основе фенолоформальдегидной смолы. Исследовался клей, содержащий 10 мас. ч. лигносульфонатов и 90 мас. ч. смолы (рис. 4).

Полученные ИК-спектры характеризуются следующими наиболее характерными полосами поглощения:

фрагмент I: пики в области $2650\text{--}2780\text{ см}^{-1}$ характерны для $C = O$ карбонильных групп, $C = O$ групп ароматических кислот, $COOH$ и CH_3 групп;

фрагмент II: полосы поглощения $2920, 2860\text{ см}^{-1}$ – это CH_2 -алифатические связи, спектры с частотой 3040 см^{-1} дают CH -ароматические связи;

фрагмент III: полосы поглощения 3380 см^{-1} указывают на наличие водородных связей между гидроксильными группами, 3400 см^{-1} – водородные связи, обусловленные фенольными, спиртовыми и карбоксильными OH- группами.

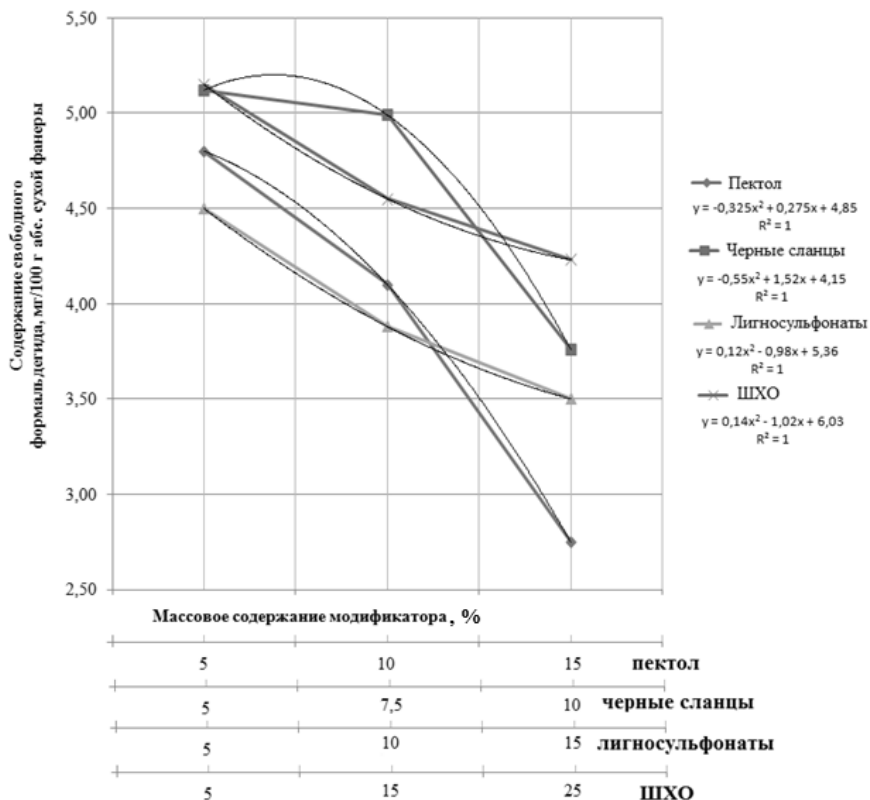


Рис. 3. Зависимость содержания свободного формальдегида от массового содержания модификатора

Fig. 3. Dependence of the content of free formaldehyde on the mass content of the modifier

Таким образом, следует, что лигносульфонаты представляют собой анионоактивный полимер, содержащий метоксильные, фенольные, гидроксильные, карбонильные, карбоксильные и сульфогруппы в натриевой форме. При этом лигносульфонаты натрия являются высокомолекулярными веществами с характерными кислотными свойствами.

Для оценки характера действия пектола была снята спектрограмма ИК-спектра поглощения клея на основе фенолоформальдегидной смолы. Исследовался клей, содержащий 10 мас. ч. пектола и 90 мас. ч. смолы (рис. 5).

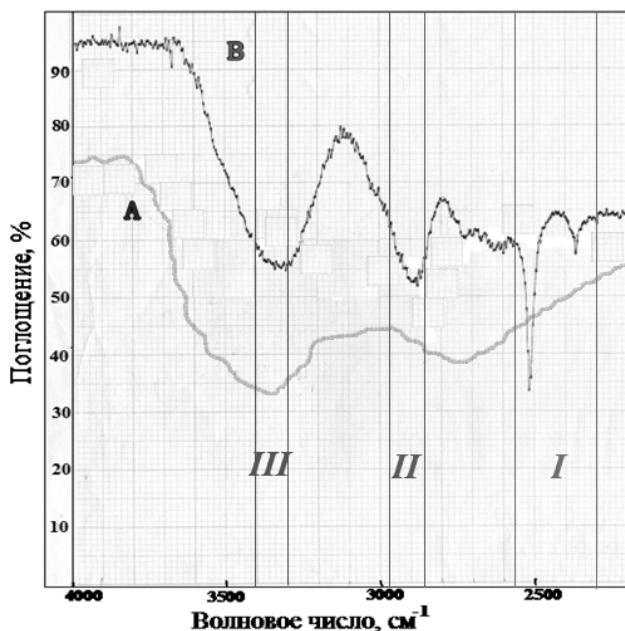


Рис. 4. ИК-спектры клея на основе фенолформальдегидной смолы:
А – с 10 мас.ч. лигносульфонатов; В – без лигносульфонатов

Fig. 4. IR spectra of glue based on phenol-formaldehyde resin:
А – with 10 parts by weight lignosulfonates; В – without lignosulfonates

Анализ полученных спектрограмм показал наличие изменений в структуре клея за счет введения пектола. Эти изменения проявились в области спектра 2700–2800 см⁻¹ и 3100–3700 см⁻¹. ИК-спектры характеризуются следующими наиболее характерными полосами поглощения:

фрагмент I: на углубление процесса отверждения связующего при использовании пектола указывает появление частоты поглощения области 2670 см⁻¹, характерной для СН₂-связей. В области спектра 2440–2590 см⁻¹ действие пектола проявлялось в виде уменьшения интенсивности характеристических полос. Спектр становился более расплывчатым, сглаженным, причем максимумы смещались в области высоких частот;

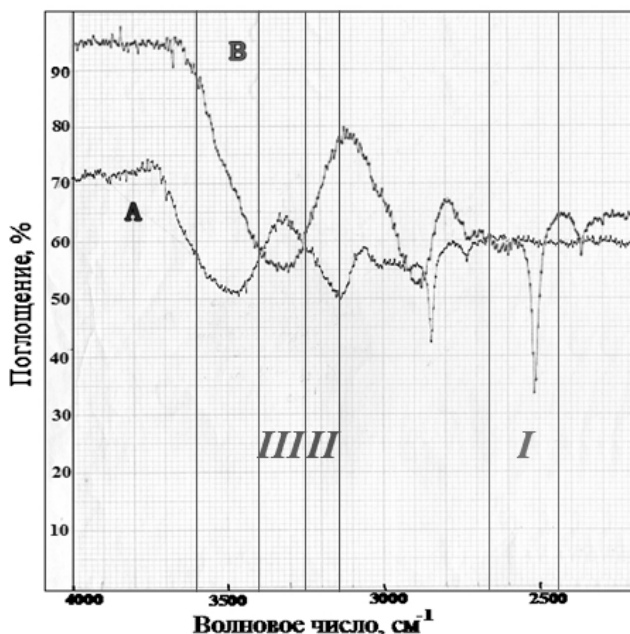


Рис. 5. ИК-спектры клея на основе фенолоформальдегидной смолы:
А) с 10 мас.ч. пектола; В) без пектола

Fig. 5. IR spectra of glue based on phenol-formaldehyde resin:
A) with 10 parts by weight pectol; B) without pectol

фрагмент II: смещение в области $3140\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ характерно для валентных колебаний ОН-групп. Происходило уменьшение интенсивности полосы и изменение контура – полоса увеличивалась в области 3450 см^{-1} ;

фрагмент III: в области спектра $3230\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ происходило смещение максимума в область более высоких частот. Такое изменение в спектрах происходит в результате упрочнения связи между молекулами связующего, так как считается, что смещение максимума до 15 см^{-1} соответствует увеличению энергии связи молекул связующего на $1,87 \cdot 10^3\text{ Дж/моль}$.

Таким образом, в результате введения пектола ускоряется перераспределение валентных колебаний ОН-связей с разрывом межмолекулярных и увеличением внутримолекулярных связей, которым отвечает новый максимум в области спектра $3230\text{--}3400\text{ см}^{-1}$. На основании выявленных изменений в связующем можно предположить, что в случае введения в

фенолоформальдегидную смолу пектола достигается ускорение процесса отверждения клея, а значит, и степени его отверждения. Подтверждением этому служат инфракрасные спектры поглощения, показавшие наличие изменений в структуре, соответствующих минимальному времени желатинизации.

Анализ дериватограмм (рис. 6) фенолоформальдегидной смолы без пектола показал, что при скорости подъема температуры 2,5 °С/мин на кривой ДТА в температурной области 20...200 °С степень отверждения невысокая.

При одинаковом характере кривых ДТА и ДТГ (фрагмент II) можно утверждать, что в данном интервале происходит процесс отверждения смолы. Учитывая, что у фенолоформальдегидных связующих он сопровождается выделением воды и легколетучих продуктов, данный процесс поглощения тепла можно объяснить удалением воды и отверждением смолы.

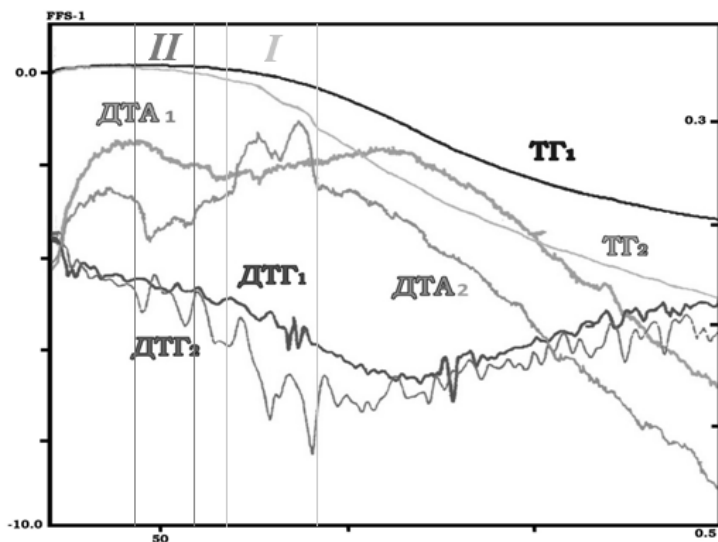


Рис. 6. Дериватограммы клея на основе фенолоформальдегидной смолы:

1 – смола без пектола; 2 – с 10 мас. ч. пектола

Fig. 6. Derivatograms of glue based on phenol-formaldehyde resin:

1 – resin without pectol; 2 – with 10 parts by weight of pectol

Изменение кривой ДТА клея (фрагмент I) свидетельствует о повышении интенсивности отверждения, максимальном увеличении площади пика кривой, причем начало процесса сместилось в сторону снижения температуры. ДТА смол показал, что эндотермический эффект реакции поликонденсации в присутствии пектола смещается в зону более низких температур, кроме того, произошло расширение температурного интервала реакции.

В результате исследования ДТА можно сделать вывод, что пектол выступает как ускоритель процесса поликонденсации смол. Подтверждением этому служит и то, что по мере увеличения количества пектола происходит уменьшение площади пика эндотермического эффекта, т. е. увеличивается скорость протекания процесса.

На заключительном этапе исследования обоснована экономическая целесообразность внедрения предлагаемых модификаторов в производство фанеры. Экономический эффект от внедрения модифицированного фенолоформальдегидного клея в условиях филиала группы «Илим» в г. Братске представлен в табл. 3.

Таблица 3

Экономические показатели от внедрения модифицированного фенолоформальдегидного клея

Economic indicators from the introduction of modified phenol-formaldehyde glue

Показатель		Значение показателя
Годовой объем производства фанеры, м ³		200 000
Цена за 1 т, руб.	Смола СФЖ-3013 (концентрация 41%)	42 640
	Пектол	3 000
	Черные сланцы	6 000
	Лигносульфонаты	4 600
	Шлам холодного отжима	2 000
Экономический эффект за счет сокращения цикла прессования и снижения расхода связующего на 1 м ³ фанеры, руб.	Пектол	154
	Черные сланцы	133
	Лигносульфонаты	143
	Шлам холодного отжима	80
Прирост прибыли, млн руб.	Пектол	30,8
	Черные сланцы	26,6
	Лигносульфонаты	28,6
	Шлам холодного отжима	16,0

Выводы.

1. Введение в клеящие составы на основе фенолоформальдегидных смол относительно дешевых побочных продуктов целлюлозно-бумажного производства позволяет не только улучшить свойства клеев и снизить себестоимость готовой продукции, но и утилизировать отходы целлюлозно-бумажной промышленности.

2. Модификация фенолоформальдегидной смолы пектолом и лигно-сульфонатами ускоряет процесс отверждения клея, что подтверждается анализом инфракрасных спектров поглощения и термограмм ДТА, показывающих наличие изменений в структуре, соответствующих минимальному времени желатинизации.

3. Введение в фенолоформальдегидные смолы предлагаемых модификаторов повышает прочность фанеры и одновременно снижает содержание свободного формальдегида в готовой продукции.

Библиографический список

Варанкина Г.С., Фильчаков А.В., Агавердыева А.Ф. Наполнители, применяемые в деревообработке // Труды Братского государственного технического университета. Братск: БрГТУ, 2002. С. 116–120.

Варанкина Г.С., Русаков Д.С. Модификация фенолоформальдегидной смолы побочными продуктами сульфатно-целлюлозного производства // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2013. № 204. С. 130–137.

Варанкина Г.С., Чубинский А.Н. Формирование низкотоксичных клееных древесных материалов : моногр. СПб.: Химиздат, 2014, 148 с.

Варанкина Г. С. Анализ эффективности снижения токсичности и сокращения продолжительности склеивания древесных материалов различными модификаторами // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2015. Вып. 210. С. 138–148.

Варанкина Г.С., Русаков Д.С., Денисов С.В., Чубинский А.Н. Исследование процесса прессования древесноволокнистых плит с использованием пектола // Системы. Методы. Технологии. 2015. № 3 (27). С. 108–112.

Варанкина Г.С., Русаков Д.С., Чубинский А.Н. Склеивание фанеры модифицированными клеями // Системы. Методы. Технологии. 2016. № 4 (28). С. 133–137.

Варанкина Г.С., Русаков Д.С., Козик П.С. Исследование процессов склеивания шпона фенолоформальдегидной смолой с использованием промежуточных продуктов сульфатно-целлюлозного производства // Системы. Методы. Технологии. 2016. № 2 (30). С. 120–127.

Варфоломеев А.А. Фенолоформальдегидные смолы, модифицированные лигнином // Перспективы развития технологии, экологии и автоматизации химических, пищевых и металлургических производств: материалы науч.-практ. конф. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2007. С. 48–51.

Варфоломеев А.А., Синегибская А.Д., Гоготов А.Ф. Модифицированные лигнинфенолоформальдегидные смолы // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: матер. III Всерос. конф. В 3 кн. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2007. Кн. 3. С. 128–132.

Глебов М.П., Брутян К.Г. Анализ природных минеральных модификаторов для клеящих смол // Первичная обработка древесины: Лесопиление и сушка пиломатериалов. Состояние и перспективы развития : матер. Междунар. науч.-практ. конф. СПб.: СПбГЛТА, 2007. С. 28–33.

Глебов М.П., Варанкина Г.С., Брутян К.Г. Наполнители для производства низкотоксичных древесно-стружечных плит // Современные проблемы лесозаготовительных производств, производства материалов и изделий из древесины: пиломатериалы, фанера, деревянные дома заводского изготовления, столярно-строительные изделия: матер. Междунар. науч.-практ. конф. СПб.: СПбГЛТА, 2009. С. 109–113.

Гоготов А.Ф., Варфоломеев А.А., Синегибская А.А. К вопросу о синтезе и исследовании лигнофенолформальдегидных смол // Физикохимия лигнина: матер. III Междунар. конф. Архангельск, 2009. С. 232–234.

Иванов А.М., Русаков Д.С., Варанкина Г.С., Чубинский А.Н. Модификация алюмосиликатами феноло-формальдегидных смол для склеивания фанеры // Клеи. Герметики, Технологии. 2017. № 3. С. 13–17.

Кондратьев В.П., Кондращенко В.И. Синтетические клеи для древесных материалов. М.: Научный мир, 2004. 520 с.

Кондратьев В.П., Чубов А.Б. Новые виды эффективных клеев для производства водостойкой экологически чистой фанеры // Известия Санкт-Петербургской Лесотехнической академии. 2010. Вып. 191. С. 169–179.

Криворотова А.И. Исследование адгезионного взаимодействия жидкого клея с древесиной: автореф. дис. ...канд. техн. наук. Красноярск: СибГТУ, 1999. 20 с.

Матюшенкова Е.И. Клеевые материалы для деревообработки // Леспромформ. 2010. № 6 (72). С. 64–73.

Русаков Д.С. Модификация фенолоформальдегидной смолы продуктами сульфитно-целлюлозного производства // Системы. Методы. Технологии. 2016. № 1 (29). С. 113–119.

Русаков Д.С., Варанкина Г.С., Чубинский А.Н. Модификация феноло- и карбамидоформальдегидных смол побочными продуктами производства целлюлозы // Клеи. Герметики, Технологии. 2017. № 8. С. 16–21.

Самойлов В.А., Свирко Е.И., Синегибская А.Д., Худьо О.В. Способ получения модифицированных фенолформальдегидных смол. Патент № 2100381 от 27.12.1997 г. Патентообладатель: Братский индустриальный институт.

Чубинский А.Н., Казакевич Т.Н. Склеивание хвойной фанеры при пониженных температурах // *Деревообрабатывающая промышленность*. 1992. № 4. С. 4–5.

Чубинский А.Н., Брутян К.Г. Формирование древесностружечных плит пониженной токсичности // *Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии*. 2009. № 186. С. 156–163.

Чубинский А.Н., Варанкина Г.С., Русаков Д.С., Денисов С.В. Ускорение процесса склеивания шпона фенолоформальдегидными клеями // *Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии*. 2011. № 194. С. 121–128.

Chubov A., Tsarev G., Matyushenkova E. Exclusive wood protection // *Russian Forestry Review*. 2008. No. 3. P. 79.

Matyushenkova E. The wood protection technique in Russia // *Russian Forestry Review*. 2008. No. 3. P. 76–78.

References

Varankina G.S., Filchakov A.V., Agaverdyeva A.F. Napolniteli, primenyayemye v derevoobrabotke [Fillers used in woodworking]. *Trudy Bratskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. Bratsk: BrGTU. 2002, pp. 116–120. (In Russ.)

Varankina G.S., Rusakov D.S. Modifikatsiya fenoloformaldegidnoy smoly pobochnymi produktami sulfatno-tsellyuloznogo proizvodstva [Modification of phenol-formaldehyde resin byproducts of sulfate-cellulose production]. *Izvestiya Sankt-Peterburgskoy lesotekhnicheskoy akademii*, 2013, is. 204, pp. 130–137. (In Russ.)

Varankina G.S., Chubinskiy A.N. Formirovanie nizkotsichnykh kleenykh drevesnykh materialov: monografiya [Formation of low-toxic glued wood materials: monograph]. St. Petersburg: Khimizdat, 2014. (In Russ.)

Varankina G.S. Analiz effektivnosti snizheniya toksichnosti i sokrashcheniya prodolzhitelnosti skleivaniya drevesnykh materialov razlichnymi modifikatorami [Analysis of the effectiveness of reducing toxicity and reducing the duration of the gluing of wood materials with various glue modifiers]. *Izvestiya Sankt-Peterburgskoy lesotekhnicheskoy akademii*, 2015, is. 210, pp. 138–148. (In Russ.)

Varankina G.S., Rusakov D.S., Denisov S.V., Chubinskiy A.N. Issledovaniye protsessy pressovaniya drevesnovoloknistykh plit s ispolzovaniyem pektola [Investigation of the pressing process of wood-fiber plates using pectol]. *Sistemy. Metody. Tekhnologii*, 2015, no. 3 (27), pp. 108–112. (In Russ.)

Varankina G.S., Rusakov D.S., Chubinskiy A.N. Skleivaniye fanery modifitsirovannymi kleyami [Bonding of plywood with modified adhesives]. *Sistemy. Metody. Tekhnologii*, 2016, no. 4 (28), pp. 133–137. (In Russ.)

Varankina G.S., Rusakov D.S., Kozik P.S. Issledovaniye protsessov skleivaniya shpona fenoloformaldegidnoy smoloy s ispolzovaniyem promezhutochnykh produktov sulfatno-tsellyuloznogo proizvodstva [Investigation of the processes of gluing veneer with phenol-formaldehyde resin using intermediate products of sulphate-cellulose production]. *Sistemy. Metody. Tekhnologii*, 2016, no. 2 (30), pp. 120–127. (In Russ.)

Varfolomeyev A.A. Fenoloformaldegidnyye smoly, modifitsirovannyye ligninom [Phenol-formaldehyde resins modified with lignin]. *Perspektivy razvitiya tekhnologii, ekologii i avtomatizatsii khimicheskikh, pishchevykh i metallurgicheskikh proizvodstv: materialy nauch.-prakt. konf.* Irkutsk: Izd-vo IrGTU. 2007, pp. 48–51. (In Russ.)

Varfolomeyev A.A., Sinigibskaya A.D., Gogotov A.F. Modifitsirovannyye ligninifenoloformaldegidnyye smoly [Modified lignin-phenol-formaldehyde resins]. *Novyye dostizheniya v khimii i khimicheskoy tekhnologii rastitel'nogo syria: materialy III vseros. konf.:* no. 3 kn. Barnaul: Izd-vo Alt. un-ta, 2007, kn. 3, pp. 128–132. (In Russ.)

Glebov M.P., Brutyay K.G. Analiz prirodnykh mineralnykh modifikatorov dlya kleyashchikh smol [Analysis of natural mineral modifiers for gluing resins]. *Pervichnaya obrabotka drevesiny: Lesopileniye i sushka pilomaterialov. Sostoyaniye i perspektivy razvitiya: materialy Mezhdunar. nauchno-prakticheskoy konferentsii.* SPb.: SPbGLTA, 2007, pp. 28–33. (In Russ.)

Glebov M.P., Varankina G.S., Brutyay K.G. Napolniteli dlya proizvodstva nizkotoksichnykh drevesno-struzhechnykh plit [Fillers for the production of low-toxic wood-particle boards]. *Sovremennyye problemy lesozagotovitelnykh proizvodstv, proizvodstva materialov i izdeliy iz drevesiny: pilomaterialy, fanera, derevyannyye doma zavodskogo izgotovleniya, stolyarno-stroitelnyye izdeliya: materialy Mezhdunar. nauchno-prakticheskoy konferentsii.* SPb.: SPbGLTA, 2009, pp. 109–113. (In Russ.)

Gogotov A.F., Varfolomeyev A.A., Sinigibskaya A.A. K voprosu o sinteze i issledovanii lignofenolformaldegidnykh smol [On the synthesis and investigation of lignophenol-formaldehyde resins]. *Fizikokhimiya lignina: materialy III mezhdun. konf.* Arkhangel'sk, 2009, pp. 232–234. (In Russ.)

Ivanov A.M., Rusakov D.S., Varankina G.S., Chubinskiy A.N. Modifikatsiya alyumosilikatami fenolo-formaldegidnykh smol dlya skleivaniya fanery [Modification of phenolic-formaldehyde resins by aluminosilicates for gluing of plywood]. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2017, no. 3, pp. 13–17. (In Russ.)

Kondratyev V.P., Kondrashchenko V.I. Sinteticheskiye klei dlya drevesnykh materialov [Synthetic glues for wood materials]. M.: Nauchnyy mir. 2004. 520 p. (In Russ.)

Kondratyev V.P., Chubov A.B., Sokolova E.G. Novyye vidy effektivnykh kleyev dlya proizvodstva vodostoykoy ekologicheski chistoy fanery [New types of effective adhesives for the production of water-resistant environmentally friendly plywood]. *Izvestiya Sankt-Peterburgskoy Lesotekhnicheskoy akademii*, 2010, is. 191, pp. 169–179. (In Russ.)

Krivorotova A.I. Issledovaniye adgezionnogo vzaimodeystviya zhidkogo kleya s drevesinoy [Investigation of the adhesive interaction of liquid glue with wood]. Avtoref. dis. ... kand. tekhn. nauk. Krasnoyarsk: SibGTU, 1999. 20 p. (In Russ.)

Matyushenkova E.I. Kleyevyye materialy dlya derevoobrabotki [Glutinous materials for woodworking]. *Lesprominform*, 2010, no. 6 (72), pp. 64–73. (In Russ.)

Rusakov D.S. Modifikatsiya fenoloformaldegidnoy smoly produktami sulfitno-tsellyuloznogo proizvodstva [Modification of phenol-formaldehyde resin products of sulphite-cellulose production]. *Sistemy. Metody. Tekhnologii*, 2016, no. 1 (29), pp. 113–119. (In Russ.)

Rusakov D.S., Varankina G.S., Chubinskiy A.N. Modifikatsiya fenolo- i karbamidoformaldegidnykh smol pobochnymi produktami proizvodstva tsellyulozy [Modification of phenol- and urea-formaldehyde resins by by-products of cellulose production]. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2017, no. 8, pp. 16–21. (In Russ.)

Samoylov V.A., Svirko E.I., Sinegibskaya A.D., Khudo O.V. Patent № 2100381 ot 27.12.1997 g. Sposob polucheniya modifitsirovannykh fenolformaldegidnykh smol [Method for the preparation of modified phenol-formaldehyde resins]. Patentoobladatel: Bratskiy industrialnyy institut. (In Russ.)

Chubinskiy A.N., Kazakevich T.N. Skleivaniye khvoynoy fanery pri ponigennykh temperaturakh [Bonding plywood at low temperatures]. *Derevoobrabatyvayushchaya promyshlennost*, 1992, no. 4, pp. 4–5. (In Russ.)

Chubinskiy A.N., Brutyan K.G. Formirovaniye drevesnostruzhechnykh plit ponizhennoy toksichnosti [Formation of particle boards of reduced toxicity]. *Izvestiya Sankt-Peterburgskoy lesotekhnicheskoy akademii*, 2009, is. 186, pp. 156–163. (In Russ.)

Chubinskiy A.N., Varankina G.S., Rusakov D.S., Denisov S.V. Uskoreniye protsessa skleivaniya shpona fenoloformaldegidnymi kleyami [Acceleration of the process of gluing veneer with phenol-formaldehyde adhesives]. *Izvestiya Sankt-Peterburgskoy lesotekhnicheskoy akademii*, 2011, is. 194, pp. 121–128. (In Russ.)

Chubov A., Tsarev G., Matyushenkova E. Exclusive wood protection. *Russian Forestry Review*, 2008, no. 3, pp. 79. (In Eng.)

Matyushenkova E. The wood protection technique in Russia. *Russian Forestry Review*, 2008, no. 3, pp. 76–78. (In Eng.)

Материал поступил в редакцию 16.01.2018 г.

Русаков Д.С., Чубинский А.Н., Русакова Л.Н., Варанкина Г.С.
Исследование свойств модифицированных фенолоформальдегидных клеев // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2018. Вып. 222. С. 155–174. DOI: 10.21266/2079-4304.2018.222.155-174

Основная тенденция развития производства клеев в мире сегодня – создание и выпуск современных, эффективных и нетоксичных клеев. В связи с этим, одной из актуальных задач является поиск новых модификаторов для клеящих смол, которые позволят получать продукцию из древесины, обладающую требуемыми эксплуатационными свойствами. Для целенаправленного изменения и улучшения свойств используемых в деревообработке фенолоформальдегидных смол применяются различные наполнители и модификаторы. В исследовании применяли фенолоформальдегидную смолу, в которую вводили различные модификаторы – пектол, черные сланцы с размерами частиц 0,005–0,2 мм, лигносульфонаты технические с размерами частиц 0,01–0,2 мм, шлам холодного отстоя с размерами частиц 0,01–0,2 мм. В процессе исследования определяли условную вязкость клея через 1 ч после введения модификаторов, жизнеспособность клея, продолжительность отверждения и эмиссию формальдегида. Для определения химического состава и процесса отверждения модифицированного фенолоформальдегидного клея использовали спектрофотометрию и дериватографию. Качество фанеры оценивали содержанием свободного формальдегида в готовой продукции – перфораторным методом по ГОСТ 27678; физико-механические свойства фанеры оценивали показателем прочности клеевого соединения при скалывании по клеевому слою; испытания проводили в соответствии с ГОСТ 9624. Для обоснования режимов склеивания и увеличения прочности готовой продукции проведены многофакторные эксперименты по склеиванию фанеры. Склеивание проводили в условиях фанерного производства в соответствии с принятым на предприятии технологическим регламентом. Склеенную фанеру испытывали на прочность при скалывании по клеевому слою. Для обоснования снижения содержания свободного формальдегида в готовой продукции проведен многофакторный эксперимент по склеиванию фанеры в условиях ООО «Леспром СПб». Склеенную фанеру испытывали на содержание свободного формальдегида в готовой продукции. На заключительном этапе исследования обоснована экономическая целесообразность внедрения предлагаемых модификаторов в производство фанеры. Сделаны следующие выводы: введение в клеящие составы на основе фенолоформальдегидных смол относительно дешевых побочных продуктов целлюлозно-бумажного производства позволяет не только улучшить свойства клеев и снизить себестоимость готовой продукции, но и утилизировать отходы целлюлозно-бумажной промышленности. Модификация

фенолоформальдегидной смолы пектолом и лигносульфонатами ускоряет процесс отверждения клея, что подтверждается анализом инфракрасных спектров поглощения и термограмм ДТА, показывающих наличие изменений в структуре, соответствующих минимальному времени желатинизации. Введение в фенолоформальдегидные смолы предлагаемых модификаторов повышает прочность фанеры и одновременно снижает содержание свободного формальдегида в готовой продукции.

Ключевые слова: шпон, фанера, модификация, фенолоформальдегидная смола, пектол, черные сланцы, лигносульфонаты, шлам холодного отжима, клей, прочность фанеры, качество фанеры.

Rusakov D.S., Chubinsky A.N., Rusakova L.N., Varankina G.S. Investigation of the properties of modified phenol-formaldehyde adhesives. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotehnicheskoj Akademii*, 2018, is. 222, pp. 155–174 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2018.222.155-174

The main trend in the development of glue production in the world today is the creation and production of modern, efficient and non-toxic adhesives. In this regard, one of the urgent problems is the search for new modifiers for gluing resins, which will allow to obtain products from wood having the required performance properties. For the purposeful change and improvement of the properties of phenol-formaldehyde resins used in woodworking, various fillers and modifiers are used. The study used phenol-formaldehyde resin to which various pectol modifiers, black shales with particle sizes of 0.005–0.2 mm, technical lignosulfonates with particle sizes of 0.01–0.2 mm, a cold sludge with particle sizes of 0.01–0.2 mm. In the process of investigation, the conditional viscosity of the adhesive was determined 1 h after the introduction of the modifiers, the viability of the adhesive, the curing time and the emission of formaldehyde. Spectrophotometry and derivatography were used to study the chemical composition and the curing process of the modified phenol-formaldehyde glue. The quality of the plywood was evaluated by the content of free formaldehyde in the finished product – by the perforating method in accordance with GOST 27678, the physical and mechanical properties of the plywood were evaluated by the strength of the adhesive bond at shearing along the adhesive layer, the tests were carried out in accordance with GOST 9624. To substantiate the bonding regimes and increase the strength of finished products, multifactor experiments on gluing of plywood were carried out. Gluing was carried out in the conditions of plywood production in accordance with the technological regulations adopted at the enterprise. The glued plywood was tested for strength in shearing along the adhesive layer. To substantiate the decrease in the content of free formaldehyde in the finished product, a multifactorial experiment on gluing plywood in the conditions of company Lesprom SPb was carried out. The glued plywood was tested for the content of free

formaldehyde in the finished product. At the final stage of the studies, the economic feasibility of introducing the proposed modifiers into the production of plywood is justified. The results of the research allow us to draw the following conclusions. Introduction in adhesive formulations based on phenol-formaldehyde resins relatively cheap by-products of pulp and paper production, allows not only to improve the properties of adhesives and to reduce the cost of finished products, but also to utilize the waste of the pulp and paper industry. Modification of the phenol-formaldehyde resin with pectol and lignosulfonates accelerates the curing process of the adhesive, as evidenced by an analysis of infrared absorption spectra and DTA thermograms showing changes in the structure corresponding to the minimum gel time. The introduction of the proposed modifiers into the phenol-formaldehyde resins increases the strength of the plywood while reducing the free formaldehyde content of the finished product.

Key words: veneer, plywood, modification, phenol-formaldehyde resin, pectol, black shale, lignosulfonates, cold pressed sludge, glue, plywood strength, plywood quality.

РУСАКОВ Дмитрий Сергеевич – доцент кафедры технологии материалов, конструкций и сооружений из древесины Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова, кандидат технических наук.

194021, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: dima-ru25@mail.ru

RUSAKOV Dmitry S. – PhD (Technical), Associate Professor of the Department of Materials Technology, designs and constructions of wood, St.Petersburg State Forest Technical University.

194021. Institute per. 5. St. Petersburg. Russia. E-mail: dima-ru25@mail.ru

ЧУБИНСКИЙ Анатолий Николаевич – заведующий кафедры технологии материалов, конструкций и сооружений из древесины Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова, доктор технических наук, профессор.

194021, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: a.n.chubinsky@gmail.com

CHUBINSKY Anatoly N. – DSc (Technical), Head of the Department of materials technology, designs and constructions of wood, St.Petersburg State Forest Technical University, Professor.

194021. Institute per. 5. St. Petersburg. Russia. E-mail: a.n.chubinsky@gmail.com

РУСАКОВА Людмила Никифоровна – преподаватель факультета среднего профессионального образования Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова.

194021, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: ludarusakova@yandex.ru

RUSAKOVA Lyudmila N. – Lecturer of the faculty of secondary vocational education of St.Petersburg State Forest Technical University.

194021. Institute per. 5. St. Petersburg. Russia. E-mail: ludarusakova@yandex.ru

ВАРАНКИНА Галина Степановна – профессор кафедры технологии материалов, конструкций и сооружений из древесины Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова, доктор технических наук.

194021, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: varagalina@yandex.ru

VARANKINA Galina S. – DSc (Technical), Professor of the Department of Materials Technology, designs and constructions of wood, St.Petersburg State Forest Technical University.

194021. Institute per. 5. St. Petersburg. Russia. E-mail: varagalina@yandex.ru