

УДК 674.02

## Исследование процесса прессования древесноволокнистых плит с использованием пектола

Г.С. Варанкина<sup>1 a</sup>, Д.С. Русаков<sup>1 b</sup>, С.В. Денисов<sup>2 c</sup>, А.Н. Чубинский<sup>1 d</sup>

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

<sup>2</sup>Братский государственный университет, ул. Макаренко 40, Братск, Россия

<sup>a</sup>varagalina@yandex.ru, <sup>b</sup>dima-ru25@mail.ru, <sup>c</sup>ivanovva55@mail.ru, <sup>d</sup>a.n.chubinsky@gmail.com

Статья получена 1.08.2015, принята 30.08.2015

*Рассмотрен химический состав модификатора пектола. Предложены схемы взаимодействия смоляных кислот, входящих в состав пектола, с фенолом и формальдегидом. Экспериментально исследовано влияние модификатора пектола на продолжительность процесса прессования и прочность плит. Установлено, что применение пектола в качестве модификатора фенолоформальдегидной смолы СФЖ-3013 позволяет ускорить процесс прессования плит и снизить содержание свободного формальдегида в готовой продукции. Введение побочных продуктов сульфатно-целлюлозного производства в клей на основе фенолоформальдегидных смол позволит не только улучшить свойства клеев и снизить себестоимость готовой продукции, но и использовать отходы целлюлозно-бумажной промышленности для модификации клеев. На основании экспериментальных исследований по производству твердых древесноволокнистых плит (ДВП) мокрым способом с использованием модифицированной смолы установлено, что полученная продукция соответствует нормативным показателям по физико-механическим свойствам продукции, выпускаемой по существующей технологии. Доказана возможность производства твердых ДВП мокрым способом с использованием в качестве модификатора для фенолоформальдегидной смолы одного из отходов целлюлозно-бумажного производства — пектола. Полученные результаты позволяют сделать вывод о целесообразности дальнейших исследований по совершенствованию технологии производства твердых ДВП мокрым способом.*

**Ключевые слова:** древесноволокнистая плита; фенолоформальдегидная смола; модификация; пектол; мицеллы; режимы прессования.

## Research of pressing process of fiberboards with «pektol» (tall-oil coproduct) used

G.S. Varankina<sup>1 a</sup>, D.S. Rusakov<sup>1 b</sup>, S.V. Denisov<sup>2 c</sup>, A.N. Chubinsky<sup>1 d</sup>

<sup>1</sup>St Petersburg State Forest Technical University under name of S.M. Kirov; 5, Institutsky per., St Petersburg, Russia

<sup>2</sup>Bratsk State University; 40, Makarenko St., Bratsk, Russia

<sup>a</sup>varagalina@yandex.ru, <sup>b</sup>dima-ru25@mail.ru, <sup>c</sup>ivanovva55@mail.ru, <sup>d</sup>a.n.chubinsky@gmail.com

Received 1.08.2015, accepted 30.08.2015

*The chemical composition of the modifier «pektol» has been analyzed. Schemes have been proposed for interaction between resin acids, that make up pektol, and phenol and formaldehyde. The effect has been studied made by modifier pektol on the duration of the pressing process and the strength of the boards. It has been found that the use of pektol as phenol-formaldehyde modifier of the resin SFF-3013 allows speeding up the process of board pressing and reducing the content of free formaldehyde in the finished product. Introduction of byproducts of sulfate-cellulose production, based on adhesive phenol-formaldehyde resins, will not only improve the properties of adhesives and reduce the cost of the finished product, but also allows using wastes from pulp and paper industry for modification of adhesives. On the basis of experimental research for the production of hard fiberboards by wet process with a modified resin used it has been found that the products received meet the standard indicators on the physical and mechanical properties of the products of existing technology. The possibility has been proved to produce hard fiberboard by wet process with phenol-formaldehyde resin from waste pulp and paper production, which is pektol, used as a modifier. The results suggest the feasibility of further studies on the improvement of production technology of hard fiberboard by wet processing.*

**Key words:** fiberboard; phenol-formaldehyde resins; modification; pektol; micelles; pressing conditions.

**Введение.** Метод модификации синтетических смол и клеев является основным и наиболее эффективным способом придания им требуемых свойств. В большинстве случаев в качестве модификаторов используются низкомолекулярные соединения, которые имеют те или иные реакционноспособные функциональные группы,

либо изменяют физическую природу, либо действуют комплексно. Модификация карбамидо- и фенолоформальдегидных смол реакционноспособными соединениями может придать этим синтетическим олигомерам после отверждения ряд положительных технологических свойств. В качестве модификаторов для феноло-

формальдегидных смол был выбран пектол, входящий в состав отходов целлюлозно-бумажного производства.

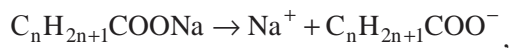
Целлюлозная промышленность — самое крупное из направлений химической переработки древесины. Однако в конечном основном продукте — целлюлозе содержится только около половины вещества переработанной древесины, остальное — это побочные продукты производства.

Высокоэффективными побочными продуктами сульфатно-целлюлозного производства являются отходы производства. К ним относятся талловое масло, талловые жирные кислоты, талловая канифоль, пек, пековый клей, лигнин, скипидар и др.

Получение всесторонней и достоверной информации об этих продуктах возможно только с использованием комплекса аналитических исследований (рентгенографии, инфракрасной спектроскопии, дериватографии, элементного анализа). Полезным в данном случае может оказаться сочетание как аналитических, так и физико-химических и технологических методов. Такой подход к изучению исходного сырья, а также продуктов его переработки будет способствовать разработке безотходных технологий, а также созданию новых материалов с заданными свойствами [1; 2].

**Методика проведения исследования.** В исследовании применяли фенолоформальдегидную смолу СФЖ-3013, в которую вводили пектол в количестве 10 % от массы смолы.

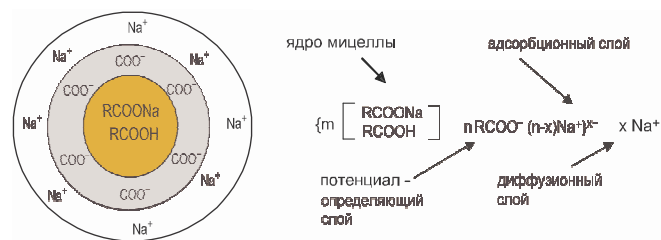
Пектол представляет собой раствор пека в легком талловом масле в соотношении 2:1 и содержит смоляные и жирные кислоты (изопимаровая, олеиновая, линоленовая), которые вступают в реакцию этерификации с формальдегидом с образованием сложных эфиров. Моно- и диметилфенолы, входящие в состав продуктов конденсации фенолоформальдегидных смол, также вступают в реакцию этерификации и присоединения с кислотами по двойным связям с формальдегидом с образованием многоядерных щелочных полимеров. Омыленные жирные кислоты  $C_nH_{2n+1}COONa$ , входящие в состав омыленного таллового пека, характеризуются высокой поверхностной активностью и диссоциируют по схеме:



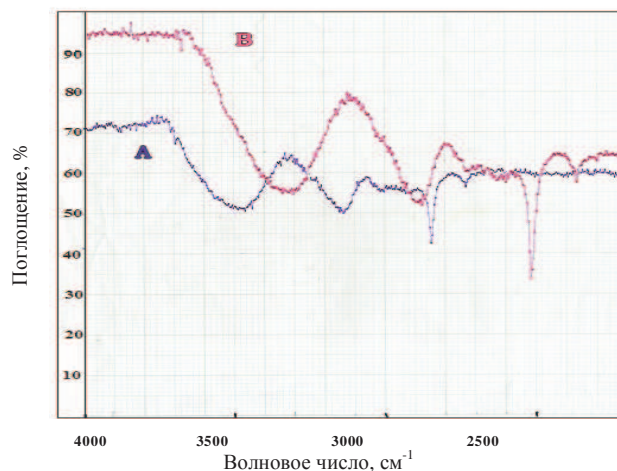
образуя агрегаты (мицеллы). Ионогенные, полярные группировки ( $COO^-$ ) обращены наружу, а углеводородная часть ( $C_nH_{2n+1}$ ) направлена внутрь мицеллы (рис. 1). Ускорение процесса отверждения фенолоформальдегидных смол возможно за счет замещения гидроксильных групп фенолоформальдегидной смолы на катионы натрия мицеллы омыленного таллового пека с повышением щелочной среды клея. Мицеллы встраиваются в молекулу полимера фенолоформальдегидной смолы, образуя пространственно-разветвленную структуру, что ведет к образованию щелочного полимера с новым комплексом свойств, обеспечивающих ускорение процесса отверждения клея и повышение прочности склеивания.

При проведении спектрофотометрии установили наличие изменений в структуре клея при введении пектола (рис. 2).

Изменение в спектрах происходит в результате упрочнения связи между молекулами связующего и пектолом, так как смещение максимума до  $15\text{ см}^{-1}$  соответствует увеличению энергии связи молекул связующего на  $1,87 \cdot 10^3$  Дж/моль. Область  $3140 \dots 3600\text{ см}^{-1}$  характерна для валентных колебаний ОН-групп, так как происходит уменьшение интенсивности полосы и изменение контура. Кроме того, увеличивалась полоса в области  $3450\text{ см}^{-1}$ .



**Рис. 1.** Структура мицеллы омыленного таллового пека, где  $n$  — число потенциалопределяющих ионов;  $x$  — число противоионов в диффузной части слоя;  $m$  — количество молекул ( $RCOONa$ ,  $RCOOH$ ), содержащихся в агрегате мицеллы



**Рис. 2.** ИК-спектры смолы СФЖ-3013 с различным содержанием пектола, %: А) СФЖ-3013 + 10 % пектола; В) СФЖ-3013 не модифицированная смола

Анализируя полученные результаты, установили, что введение пектола ускоряет перераспределение валентных колебаний ОН-связей с разрывом межмолекулярных и увеличением внутримолекулярных связей, которым отвечает новый максимум в области спектра  $3450\text{ см}^{-1}$ , указывающий на большую эффективность связующего.

На основании выявленных изменений в связующих установлено, что при введении в смолу марки СФЖ-3013 пектола достигается ускорение процесса отверждения клея, а, значит, и степень его отверждения. Подтверждением служат инфракрасные спектры поглощения, показывающие наличие изменений в структуре, соответствующих минимальному времени желатинизации.

Для исследования процесса отверждения модифицированного клея использовали дериватографию (рис. 3).

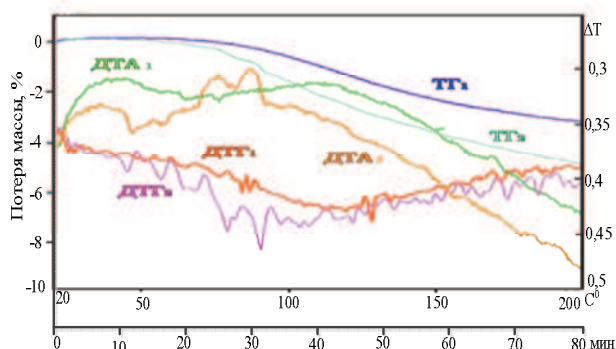


Рис. 3. Дериватограммы смолы СФЖ-3013 с различным содержанием модификатора, %: 1 — СФЖ-3013 не модифицированная; 2 — СФЖ-3013 + 10 % пектола

Анализ дериватограмм смолы марки СФЖ-3013 без пектола показал, что при скорости подъема температуры 2,5 °С/мин на кривой ДТА в температурной области (20...200) °С степень отверждения невысокая, а при 30 °С скорость процесса увеличивается, сопровождается уменьшением массы, достигает максимальной скорости при 80 °С и заканчивается при 170 °С. При этом возмущение на кривой ДТГ имеет форму, аналогичную кривой ДТА. Одинаковый характер кривых ДТА и ДТГ показывает, что в данном интервале происходит процесс отверждения смолы, причем, у фенолоформальдегидных связующих он сопровождается поглощением тепла и выделением воды и легколетучих продуктов, что свидетельствует о повышении интенсивности от-

верждения, максимальном увеличении площади пика кривой, причем начало процесса сместилось в сторону снижения температуры, и расширении температурного интервала реакции. В результате исследований ДТА и ДТГ можно сделать вывод, что на основании уменьшения площади пика эндотермического эффекта пектол выступает как ускоритель процесса поликонденсации смол.

Таким образом установили, что введение побочных продуктов сульфатно-целлюлозного производства в клей на основе фенолоформальдегидных смол позволит не только улучшить свойства клеев и снизить себестоимость готовой продукции, но и использовать отходы целлюлозно-бумажной промышленности для модификации клеев.

Ранее в работах [3–7] была исследована и доказана возможность склеивания хвойной фанеры на основе фенолоформальдегидной смолы, где в качестве модификатора использовали пектол.

Основной целью работы является исследование процесса прессования древесноволокнистых плит с использованием смолы, модифицированной пектолом, вместо традиционно используемой фенолоформальдегидной смолы марки СФЖ-3013.

**Результаты исследований.** В лабораторных условиях была проведена опытная выработка плит из волокна, проклеенного пектолом концентрацией 10 %. Результаты испытаний опытно-лабораторной выработки плит с добавлением пектола для фенолоформальдегидной смолы приведены в табл. 1.

Таблица 1

*Результаты испытаний опытно-лабораторной выработки плит с добавлением пектола*

Показатели	Единицы измерения	Норма по техническому регламенту	1-образец	2-образец	3-образец	4-образец
Помол рафинаторной массы	ДС	22–26	–	–	–	–
Концентрация массы	%	1,1–1,6	2,5	2,7	2,4	2,7
Концентрация покровного слоя	%	Не менее 0,9	–	–	–	–
Температура массы	°С	Не менее 40	55	56	56	57
pH массы		3,9–4,5	4,1	4,0	4,0	3,9
pH покровного слоя		3,9–4,5				
Сухость	%	Не менее 25	25	25	25	24
Предел прочности при изгибе	МПа	Не менее 33	32	32	33	33
Толщина плит	мм	2,9–3,5	3,2	2,9	3,2	3,2
Водопоглощение лицевой поверхности	%	Не более 13	7,7	8,7	9,7	9,9
Разбухание	%	Не более 23	16,1	18,4	18,4	15,4
Плотность	кг/м <sup>3</sup>	800–1100	880	790	800	840
Стоки:						
взвешенные вещества	мг/л	Не более 300	225	–	–	304
окисляемость	мг/л O <sub>2</sub>	Не более 2 400	2 320			2 160

На основании экспериментальных исследований по производству твердых древесноволокнистых плит мокрым способом с использованием модифицированной смолы установлено, что полученная продукция соответствует нормативным показателям. Графическая за-

висимость прочности при изгибе от влияющих факторов представлена на рис. 4, зависимость содержания свободного формальдегида в плите от продолжительности и температуры прессования плит, содержания пектола в смоле и расхода связующего — на рис. 5, 6.

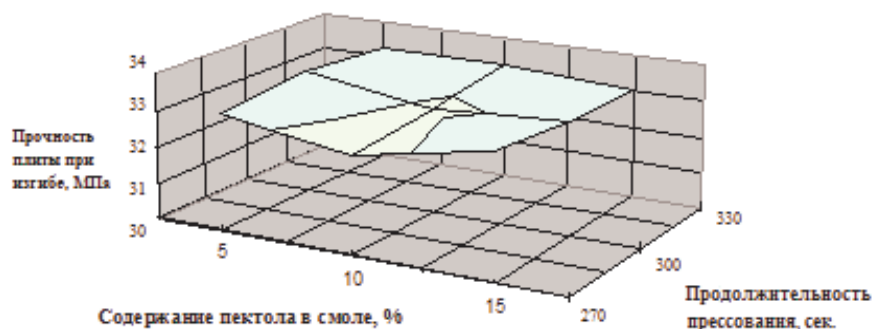


Рис. 4. Зависимость прочности плиты при изгибе от содержания пектола в смоле и продолжительности прессования

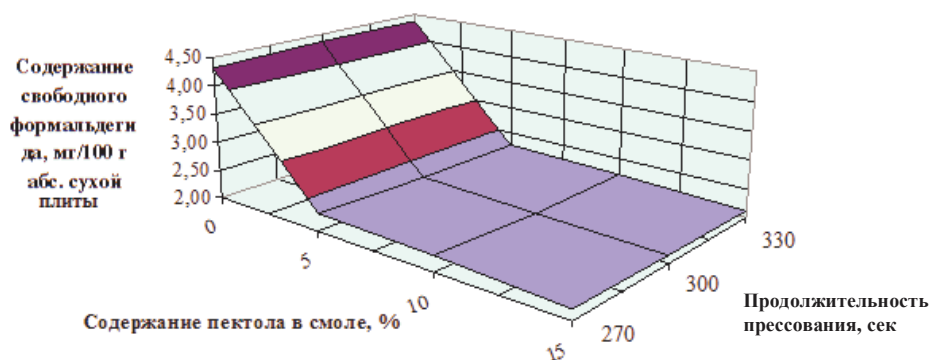


Рис. 5. Зависимость содержания свободного формальдегида в плите от содержания пектола в смоле и продолжительности прессования

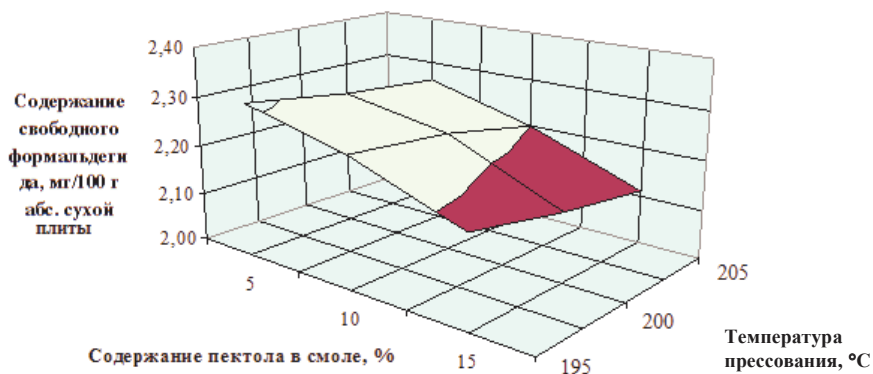


Рис. 6. Зависимость содержания свободного формальдегида в плите от содержания пектола в смоле и температуры прессования

**Выводы**

Доказана возможность производства твердых древесноволокнистых плит мокрым способом с использованием в качестве модификатора для фенолформальдегидной смолы побочного продукта целлюлозно-бумажного производства — пектола. Введение в клеящие составы на основе фенольных смол побочных продуктов сульфатно-целлюлозного производства, позволяет улучшить технологические свойства связующего. Установлено, что пектол значительно снижает содержание формальдегида в готовой продукции — с 4,30 до 2,11 мг/100 г абс. сухой плиты, так как солиubilizированные парафины и окисленные углеводороды в мицеллах омыленного таллового пека играют роль сорбентов. Механизм действия данного сорбента заключается в образовании мостиков между мицеллами омыленного таллового пека и свободным формальдегидом за счет сил межмолекулярного взаимодействия. Полученные результаты позволяют сделать вывод о целесо-

образности дальнейших исследований по совершенствованию технологии производства твердых ДВП мокрым способом.

*Литература*

1. Варанкина Г.С., Чубинский А.Н. Формирование низко-токсичных клееных древесных материалов. СПб.: Химиздат, 2014. 148 с.
2. Акимова Г.С., Курзин А.В., Павлова О.С., Евдокимов А.Н. Химия и технология компонентов сульфатного мыла. СПб.: СПбГТУРП. СПб., 2008. 104 с.
3. Varankina G.S., Chubinsky A.N. Modification of urea - formaldehyde resins shungite sorbents/Development and modernization of production // International conference on production engineering // Bihac: Bihac University. 2013. P. 1- 4.
4. Varankina G.S., Vysotskii A.V. Effective low - toxic aluminosilicate fillers for phenol - formaldehyde adhesives for plywood and particleboard // Adhesives in woodworking Industry. Zvolen, 1997. С. 114-120.

5. Chauzov K., Varankina G. Investigation on gluing Larch Wood by modified. Glue. Development and modernization of production // International conference on production engineering. Bihac: Bihac University, 2014. P. 10-16.
6. Felby C., Hassingboe J., Lund M. Pilot-scale production of fiberboards made by laccase oxidized wood fibers: board properties and evidence for cross-linking of lignin. // Enzyme and Microbial Techn. 2002. Vol. 31. P. 736-741.
7. Варанкина Г.С., Высоцкий А.В., Черных А.Г. Эффективные малотоксичные алюмосиликатные наполнители фенолоформальдегидных клеев для фанеры и древесных плит // Деревообрабатывающая промышленность. 1995. № 3. С. 6-12.
8. Варанкина Г.С., Высоцкий А.В., Малютин В.Г. Высокоэффективная добавка в карбамидоформальдегидные связующие для производства низкотоксичных древесностружечных плит // Деревообрабатывающая промышленность. 1996. № 4. С. 6-12.
9. Варанкина Г.С., Глебов М.П. Новые наполнители для синтетических смол, применяемых в деревообработке. Деп. в ВИНТИ, 2003. 30 с. № 369-В 2003.
10. Чубинский А.Н., Варанкина Г.С., Брутян К.Г. Совершенствование технологии склеивания фанеры // Изв. С.-Петербург. лесотехн. акад. 2007. Вып. 179. С. 167-176.
11. Чубинский А.Н., Варанкина Г.С., Обоснование технологии склеивания фанеры модифицированным клеем // Изв. С.-Петербург. лесотехн. акад. 2012. Вып. 201. С. 185-193.
12. Modified HZSM-5 zeolite // Cuihua Xuebao. 1993. Vol. 14, № 5. P. 402.
13. Sotelo J.L., Uguina M.A., Serrano D.P. Toluene alkylation with methanol on ZSM-5 zeolite: alteration of catalytic, adsorption-diffusion and acidic properties by zeolite modification with different agents // An. Quim. 1994. Vol. 90. № 2. P. 87.
14. Chauzov K., Varankina G. Investigation on gluing Larch Wood by modified glue // Development and modernization of production: International conf. on production engineering. Budva, Crna Gora: Bihac University, 2013. P. 737-743.
15. Chubinsky A. N., Okuma M., Sugiyama J. Observation on the deformation of wood cells in the gluing process of veneer // Bull. of the Tokyo Univ. Forests. 1990. Vol. 82, № 2. P. 131-135.
16. Денисов С.В., Русаков Д.С. Исследование возможности склеивания хвойной фанеры на основе модифицированных отходами лесохимического производства фенолоформальдегидных смол // Естественные и инженерные науки - развитию регионов: материалы межрегион. научно-техн. конф. Братск, 2004. С. 186-187.
17. Денисов С.В., Русаков Д.С. Эффективная технология склеивания хвойной фанеры модифицированными клеями // Труды Братского государственного технического университета. Сер. Естественные и инженерные науки. 2004. Т. 2. С. 192-195.
18. Чубинский А.Н., Варанкина Г.С., Русаков Д.С., Денисов С.В. Ускорение процесса склеивания шпона фенолоформальдегидными клеями // Изв. С.-Петербург. лесотехн. акад. 2011. Вып. 194. С. 121-128.
19. Варанкина Г.С., Русаков Д.С. Влияние технологических факторов производства фанеры на качество готовой продукции // Изв. С.-Петербург. лесотехн. акад. 2011. Вып. 197. С. 154-159.
20. Варанкина Г.С., Русаков Д.С. Модификация фенолоформальдегидной смолы побочными продуктами сульфатно-целлюлозного производства // Изв. С.-Петербург. лесотехн. акад. 2012. Вып. 204. С. 112-118.
2. Akimova G.S., Kurzin A.V., Pavlova O.S., Evdokimov A.N. Chemistry and Technology of the components sulfate soap. SPb.: SPbGTURP. SPb., 2008. 104 p.
3. Varankina G.S., Chubinsky A.N. Modification of urea - formaldehyde resins shungite sorbents/Development and modernization of production // International conference on production engineering // Bihac: Bihac University. 2013. P. 1-4.
4. Varankina G.S., Vysotskii A.V. Effective low - toxic aluminosilicate fillers for phenol - formaldehyde adhesives for plywood and particleboard // Adhesives in woodworking Industry. Zvolen, 1997. P. 114-120.
5. Chauzov K., Varankina G. Investigation on gluing Larch Wood by modified. Glue. Development and modernization of production // International conference on production engineering. Bihac: Bihac University, 2014. P. 10-16.
6. Felby C., Hassingboe J., Lund M. Pilot-scale production of fiberboards made by laccase oxidized wood fibers: board properties and evidence for cross-linking of lignin // Enzyme and Microbial Techn. 2002. Vol. 31. P. 736-741.
7. Varankina G.S., Vysotskii A.V., Chernykh A.G. Effective low-toxicity aluminosilicate fillers phenol-formaldehyde adhesives for plywood and wood-based panels // Derevoobrabatyvayushchaya promyshlennost'. 1995. № 3. P. 6-12.
8. Varankina G.S., Vysotskii A.V., Malyutin V.G. Highly effective in karbamidoformaldeginye binders for the production of chipboard low toxicity // Derevoobrabatyvayushchaya promyshlennost'. 1996. № 4. P. 6-12.
9. Varankina G.S., Glebov M.P. New fillers for synthetic resins, used in the wood. Dep. v VINITI, 2003. 30 p. № 369 V 2003.
10. Chubinskii A.N., Varankina G.S., Brutyan K.G. Improving technology gluing plywood // Izv. S.-Peterb. lesotekhn. akad. 2007. Vyp. 179. P. 167-176.
11. Chubinskii A.N., Varankina G.S. Substantiation of technology of adhesive bonding plywood modified // Izv. S.-Peterb. lesotekhn. akad. 2012. Vyp. 201. P. 185-193.
12. Modified HZSM-5 zeolite // Cuihua Xuebao. 1993. Vol. 14, № 5. P. 402.
13. Sotelo J.L., Uguina M.A., Serrano D.P. Toluene alkylation with methanol on ZSM-5 zeolite: alteration of catalytic, adsorption-diffusion and acidic properties by zeolite modification with different agents // An. Quim. 1994. Vol. 90. № 2. P. 87.
14. Chauzov K., Varankina G. Investigation on gluing Larch Wood by modified glue // Development and modernization of production: International conf. on production engineering. Budva, Crna Gora: Bihac University, 2013. P. 737-743.
15. Chubinsky A.N., Okuma M., Sugiyama J. Observation on the deformation of wood cells in the gluing process of veneer // Bull. of the Tokyo Univ. Forests. 1990. Vol. 82, № 2. P. 131-135.
16. Denisov S.V., Rusakov D.S. Study the possibility of gluing softwood plywood on the basis of the modified wood chemical industry waste phenol-formaldehyde resins // Estestvennye i inzhenerne nauki - razvitiyu regionov: materialy mezhregion. nauchno-tekhn. konf. Bratsk, 2004. P. 186-187.
17. Denisov S.V., Rusakov D.S. Effective technology gluing softwood plywood adhesives modified // Trudy Bratskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Ser. Estestvennye i inzhenerne nauki. 2004. T. 2. P. 192-195.
18. Chubinskii A.N., Varankina G.S., Rusakov D.S., Denisov S.V. Accelerating gluing veneer phenol-formaldehyde adhesives // Izv. S.-Peterb. lesotekhn. akad. 2011. Vyp. 194. P. 121-128.
19. Varankina G.S., Rusakov D.S. Influence of technological factors of production of plywood on the quality of the finished product // Izv. S.-Peterb. lesotekhn. akad. 2011. Vyp. 197. P. 154-159.
20. Varankina G.S., Rusakov D.S. Modification phenol-formaldehyde resin byproducts kraft pulp production // Izv. S.-Peterb. lesotekhn. akad. 2012. Vyp. 204. P. 112-118.

#### References

1. Varankina G.S., Chubinskii A.N. Formation of low toxicity glued wood materials. SPb.: Khimizdat, 2014. 148 p.