



© ЗАО "ВНИИДРЕВ"

## Вестник ВНИИДРЕВ

Выпуск 4 (15) за 2015 год

*Уважаемые коллеги!*

*«Вестник ВНИИДРЕВ» предлагает Вашему вниманию материалы 18-ой научно-практической конференции «Древесные плиты: теория и практика», прошедшей 18-19 марта с г. Санкт-Петербург*

*Обращаем Ваше внимание на то, что копирование содержимого материалов запрещено согласно условиям охраны авторских прав. Приобрести напечатанный полный сборник докладов Вы можете в ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский Государственный Лесотехнический Университет им. С.М. Кирова» на кафедре технологии древесных композиционных материалов и инженерной химии.*

*e-mail: wood-plast@mail.ru*

### Содержание

	Стр.
1. А.П. Шалашов, Б.К. Иванов. Импортозамещение химических вспомогательных веществ для производства облицованных древесных плит	2
2. С.С. Захаров, А.А. Леонович. Гидролизный лигнин как потенциальный компонент композиционного материала	5
3. С.М. Крутов, И.В. Грибков, М.М. Равицкий. Связующие на основе продуктов щелочной деструкции гидролизного лигнина	9
4. В.С. Мальков, Д.А. Перминова, Д.В. Искрижицкая, И.Р. Хабибуллина, Э.М. Дахнави Синтез карбамидо-формальдегидных смол, модифицированных гликолурилом	11

УДК 61484:674-41

### **Импортозамещение химических вспомогательных веществ для производства облицованных древесных плит**

***А.П. Шалашов, Б.К. Иванов***  
(ЗАО «ВНИИДРЕВ»)

В настоящее время в Российской Федерации древесные плиты используются как в открытом виде, так и облицованными пленками на основе термореактивных полимеров, тонкими слоистыми пластиками и другими видами покрытий. Применяемые на предприятиях химические вспомогательные вещества (ХВВ) являются одной из важнейших составляющих технологии изготовления плит и облицовочных материалов, обеспечивая необходимую производительность технологических линий, качество и потребительские свойства выпускаемой продукции [1–9]. Проведенный в 2014 г. ЗАО «ВНИИДРЕВ» анализ рынка показал, что в настоящее время отечественные предприятия и фирмы-изготовители лишь частично удовлетворяют потребности плитной промышленности в ХВВ. Это обусловлено рядом причин, важнейшими из которых являются возросшие требования к качеству и номенклатуре ХВВ и реалии отечественного рынка.

Наиболее импортозависимым является производство пленок на основе термореактивных полимеров и бумажно-слоистых пластиков. Потребности подотрасли, по нашим данным, в перспективе до 2020 г. составляют:

- отвердители – 2,3 тыс. тонн в год;
- смачиватели – 0,62 тыс. тонн в год;
- антиадгезивы – 0,18 тыс. тонн в год;
- разделители – 0,38 тыс. тонн в год;
- противопыль – 0,59 тыс. тонн в год;
- пластификаторы – 1,6 тыс. тонн в год.

На отечественном рынке преобладают предложения зарубежных фирм (в основном из Германии, Австрии, Польши, Китая), которые в настоящее время покрывают потребности предприятий на территории России в ХВВ для производства облицовочных материалов.

До недавнего прошлого производства меламина, важнейшего из ХВВ, в России не существовало. В 2012 г. в ОАО «Невинномысский Азот»

была запущена линия по производству меламина с проектной мощностью 50 тыс. т в год. Общее потребление меламина для производства древесных плит и пленок на основе термореактивных полимеров по прогнозу до 2020 г. составит до 58,5 тыс. т в год. Следовательно, при отсутствии других конкурирующих потребителей проектной мощности этой линии не достаточно для удовлетворения потребности предприятий плитной промышленности (ДСП и ДВП) в меламине. Существенным моментом является также конкурентоспособность выпускаемого меламина. Отсутствие необходимых объемов производства меламина надлежащего качества или высокие отпускные цены создают риски снижения объемов выпуска качественных и химически безопасных древесных плит и материалов для их облицовывания.

Разработка оригинальных рецептур отечественных ХВВ и организация их промышленного производства являются необходимой мерой для импортозамещения соответствующей продукции и выпуска в достаточном количестве составов, превосходящих зарубежные аналоги по эффективности применения в производстве древесных плит и облицовочных материалов для них. С этой целью предлагается комплекс работ по трехлетней программе.

Этапы выполнения работы должны содержать как лабораторную проработку, так и промышленную апробацию полученных результатов с выходом на серийное производство всего ассортимента необходимых ХВВ:

- Разработка оригинальных рецептур отечественных ХВВ (катализаторы отверждения, смачиватели, антиадгезивы и пр.);
- Разработка технологии получения отечественных ХВВ по разработанным рецептурам. Выпуск опытно-промышленных партий ХВВ;
- Подбор производственных площадок и оборудования, конструкторская проработка проектов цехов и производств отечественных ХВВ. Разработка бизнес-планов и ТЭО для получения кредита на организацию производства. Экологическая и другие экспертизы проектов производства;
- Закупка, монтаж и привязка технологического оборудования к сетям электроснабжения, водопроводным и канализационным сетям;
- Запуск производства, выпуск опытных партий, сертификация продукции;

- Корректировка рецептур отечественных ХВВ и технологических параметров и переход к серийному производству ХВВ.

В настоящее время в РФ могут быть найдены потенциальные исполнители программы, которые имеют опыт работы проектирования и создания промышленных производств в области химической промышленности и промышленности производства древесных плит. Внедрение и апробацию разработок возможно осуществить в промышленном масштабе на отечественных предприятиях по производству пропиточных смол, древесных плит и облицовочных материалов. Результатом реализации настоящих предложений явится организация серийного промышленного производства отечественных ХВВ оригинальных рецептур, превосходящих зарубежные аналоги по эффективности применения при производстве древесных плит и облицовочных материалов для них.

Первоочередной задачей предложенной программы является создание производства специальных марок катализаторов поликонденсации и акцепторов формальдегида. Вследствие противоположного влияния катализаторов и акцепторов формальдегида на процесс отверждения как карбаминоформальдегидных, так и меламинакарбаминоформальдегидных смол, подбор их оптимального сочетания становится трудновыполнимой задачей на предприятии-изготовителе древесных плит и материалов для их отделки. Для решения этой задачи возможно использование многокомпонентных катализаторов и акцепторов формальдегида, получаемых в ходе проведения химических реакций (синтеза) в водной среде при повышенной температуре и с использованием вакуум-системы. Технологическая схема производственного участка синтеза во многом аналогична известной схеме периодического производства карбаминоформальдегидной смолы [3]. В целом эта схема с некоторыми модификациями может быть использована для производства других видов ХВВ: смачивателей, антиадгезивов, разделителей и прочих. Так, например, в ряде случаев для приготовления растворов необходимо использование очищенной воды, следовательно, в схеме должно быть предусмотрено оборудование для ее получения.

Весь процесс промышленного синтеза катализатора, акцептора или другого ХВВ периодическим способом можно проводить в одном реакторе, снабженном мешалкой и рубашкой (змеевиком), в которую подают пар для нагревания реакционной смеси или воду для охлаждения. Исходные растворы подаются через мерники, часть из которых также

должна быть снабжена мешалкой при использовании в качестве сырья нестабильных растворов. Твердые компоненты после их предварительной подготовки подаются шнековым транспортером. Дозирование растворов и твердых компонентов необходимо осуществлять с помощью высокоточного оборудования. Для повышения концентрации сухих веществ в готовом продукте необходимо использовать вакуумную систему отгонки воды и не прореагировавших мономеров, что дополнительно повышает качество конечного продукта.

Дальнейшие исследования должны быть направлены на анализ сырьевых ресурсов для обеспечения стабильного промышленного выпуска ХВВ отечественными предприятиями. Предварительные результаты показали, что необходимо развитие отечественной сырьевой базы – малотоннажного химического производства органического синтеза, поскольку производство необходимых ХВВ из импортного сырья может оказаться экономически неэффективным.

#### Литература:

1. Кондратьев В.П., Кондращенко В.И. Синтетические клеи для древесных материалов. – М.: Науч. мир, 2004. – 517 с.
2. Леонович А.А. Технология древесных плит: прогрессивные решения: Учеб. пособие. – СПб.: Химиздат, 2005. – 208 с.
3. Доронин Ю.Г., Мирошниченко С.Н., Свиткина М.М. Синтетические смолы в деревообработке. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Лесн. пром-сть, 1987. – 224 с.
4. Цветков В.Е. Исследование свойств карбаминоформальдегидных клеев, модифицированных ацетоноформальдегидным олигомером // Науч. тр. МЛТИ. – 2008. – Вып. 192. – С. 40–46.
5. Бараш Л.И. Качество декоративной поверхности бумажно-слоистых пластиков // Древесные плиты: теория и практика / Под ред. А.А. Леоновича: 14-я Междунар. науч.-практ. конф., 16-17 марта 2011 г. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2011. – С. 81–84.
6. Бараш Л.И. Тонкие слоистые пластики. – СПб.: Химиздат, 2002. – 136 с.
7. Пруцков Н.В. Исследование и оптимизация пропиточной композиции при изготовлении рулонных декоративных плёнок // Науч. тр. МЛТИ. – 1981. – Вып. 134. – С. 46–51.
8. Романов А.М. Современные связующие для производства

древесных плит. Состояние и тенденции // Состояние и перспективы развития производства древесных плит / Под ред. В.П. Стрелкова: Сб. докл. 17-й Междунар. науч.-практ. конф., 19-20 марта 2014 г. – Балабаново: ЗАО «ВНИИДРЕВ», 2014. – С. 183–213.

9. Ильиничев А.И. Применение специальных жидкостей для снижения адгезионного взаимодействия на границе «плита-пресс» // Древесные плиты: теория и практика / Под ред. А.А. Леоновича: 16-я Междунар. науч.-практ. конф., 20-21 марта 2013 г. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2013. – С. 72–76.

УДК 676.08:630\*864.1.5

### Гидролизный лигнин как потенциальный компонент композиционного материала

*С.С. Захаров, А.А. Леонович  
(СПбГЛТУ им. С.М. Кирова)*

В ФРГ на нескольких заводах по сухому способу вырабатываются теплоизоляционные древесноволокнистые плиты плотностью от 80 до 200 кг/м<sup>3</sup> [1]. Актуальность их производства побудила нас попытаться создать легкий строительный материал с использованием гидролизного лигнина (ГЛ), накопленного в отвалах и не находящего широкого использования.

По своему составу исходный ГЛ представляет собой комплекс, состоящий из (в %):

- |  |              |
|--|--------------|
| • лигнин                               | 48,3...72,0; |
| • трудногидролизуемые полисахариды     | 12,6...31,9; |
| • зола                                 | 2...3;       |
| • редуцирующие вещества                | 1,5...3,0;   |
| • метоксильные группы                  | 10...11;     |
| • фенольные гидроксильные группы около | 3;           |
| • карбоксильные                        | 5...6;       |
| • кислоты (в пересчете на серную)      | 0.6...1,5.   |

Суммарное количество кислых групп на уровне (9...14) %, гидроксильных (6...8) %. Содержание влаги до 70 %. При длительном нахождении под атмосферным воздействием состав ГЛ несколько изменяется [2].

Одним из путей использования ГЛ является предварительное его активирование. ГЛ характеризуется плотностью (1330...1450) кг/м<sup>3</sup> и высокоразвитой удельной поверхностью. Насыпная плотность абс. сух. лигнина от 150 до 200 кг/м<sup>3</sup>, при 60 %-й влажности повышается до 760 кг/м<sup>3</sup>. Внутренняя поверхность влажного лигнина (760...790) м<sup>2</sup>/г, а сухого 6 м<sup>2</sup>/г. Предельная адсорбция паров воды при насыщении для подсушенного ГЛ составляет (110...120) м<sup>2</sup>/г. Способность поглощать воду от 3,2 до 0,85 г/г. Нерастворим в щелочах и полярных растворителях. Возможно его химическое взаимодействие с гидроксиметильными

группами карбамидоформальдегидного олигомера (КФО) в процессе его поликонденсации.

Лигнин взаимодействует с электрофильными реагентами, что создает реальные условия для модифицирования полимолекулы введением в нее дополнительного количества ионогенных групп, а также использовать прием окислительно-гидролитического расщепления лигнина в кислой и щелочной средах. Наличие свободной кислоты будет способствовать отверждению КФО [3]. Для выполнения функций активного наполнителя ГЛ должен обладать хорошей адсорбционной способностью и химической активностью по отношению к КФО; при совмещении не вызывать коагуляцию.

В нашей разработке в качестве наполнителя использовали ГЛ с размером частиц до 2,5 мм, в качестве КФО – карбамидоформальдегидная смола марки КФ-БЖ. Для активации лигнина применяли водный раствор амидофосфата КМ (ТУ 2499-011-05091160-2012). Для отверждения в композицию вводили фосфорную кислоту. Вспенивание водной композиции проводили с добавлением пенообразователя марки ПО-3А. Результаты по скорости отверждения композиции приведены на рис. 1.

Фотометрическое определение порога коагуляции связующего показало, что КМ совместим с КФО в зависимости от кислотности композиции для pH 2 в массовой доле до 50 % и для pH 5 до 75 %.

Результаты исследования изменения вязкости в системе смола – ПАВ (рис. 2 и 3) показали, что оптимальная вязкость достигается при условии соотношения смолы и воды 1 : 0,25 при сухом остатке КФО порядка 67 %. Исследования (рис. 4) показали, что с увеличением в композиции количества гидролизного лигнина вязкость системы значительно повышается.

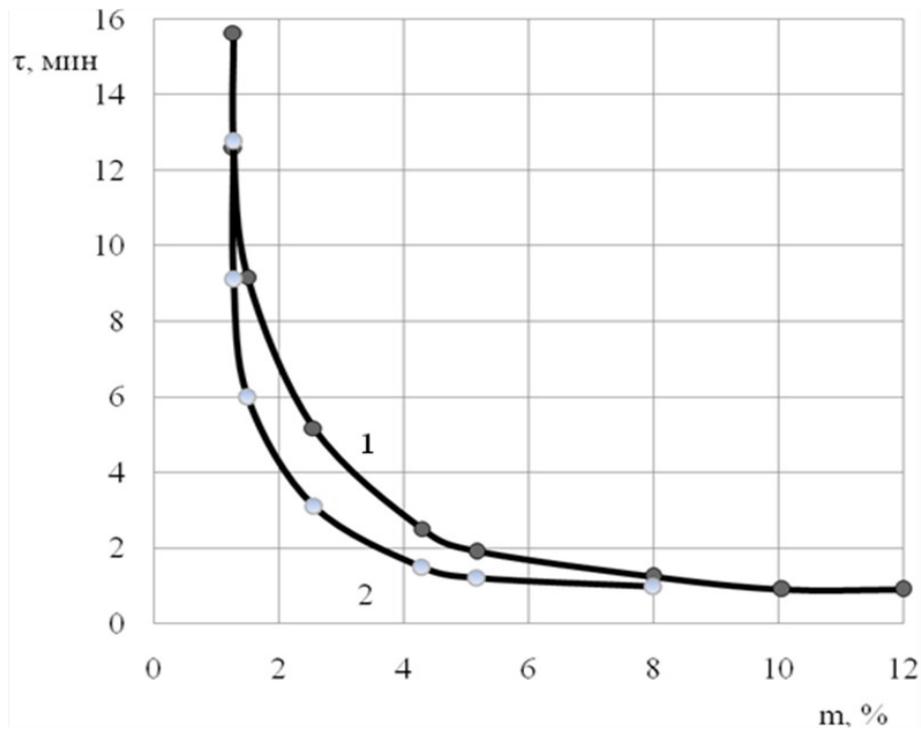


Рис. 1. Зависимость времени отверждения исходного связующего (1) и наполненного ГЛ, обработанного КМ (2), от количества фосфорной кислоты в качестве отвердителя

На рис. 5 представлены реологические кривые, полученные с использованием ротационного вискозиметра. Характер прямых 1 и 2 свидетельствует о ньютоновском течении образцов. Падение вязкости для образца 2 обусловлено разбавлением смолы водой и наличие пенообразователя. Характер кривых 3, 4, 5 и 6 на рисунке указывает на нелинейно-вязкопластичное течение образцов, что характерно для деформационного поведения псевдопластических жидкостей. Введение в композицию (кривая 4) 30 % лигнина приводит к резкому увеличению предела текучести, что объясняется повышением концентрации твердых частиц в композиции и соответствующим увеличением числа контактов

между частицами. Однако в результате этого возрастает и прочность структуры. Для образца 6 характерно уменьшение величины  $\tau$ , которое обусловлено разбавлением композиции жидким отвердителем – кислотой, являющейся в реологическом отношении ньютоновской жидкостью.

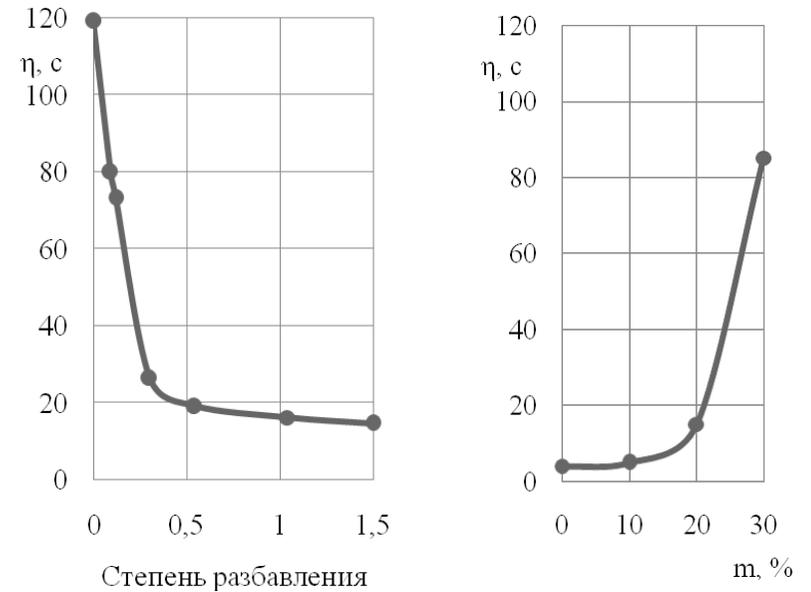


Рис. 2. Вязкость композиции при различной степени разбавления водой

Рис. 3. Вязкость композиции, содержащей ГЛ (гидромодуль 1 : 0,25)

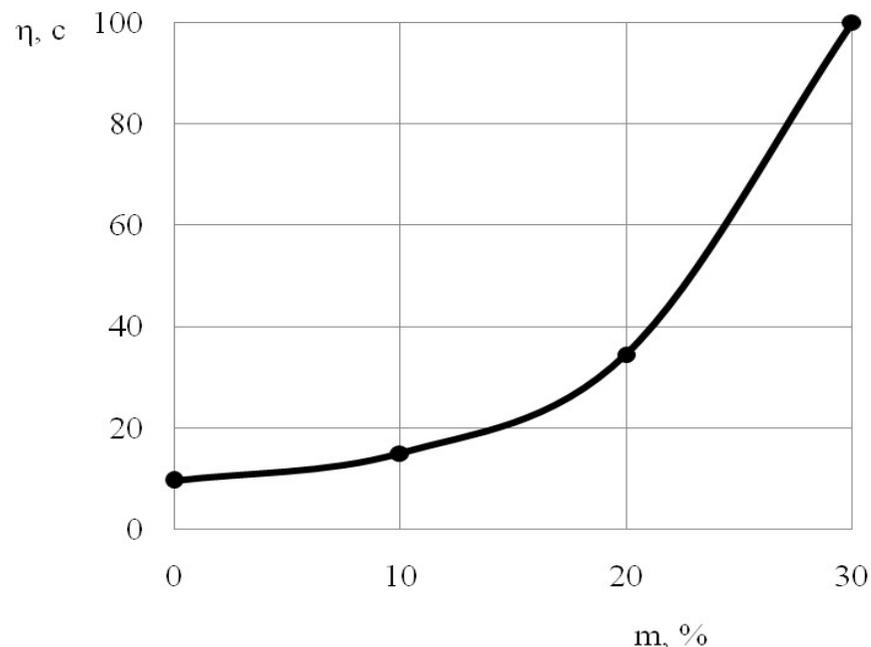


Рис. 4. Вязкость композиции по методу «падающего шарика» в зависимости от содержания лигнина

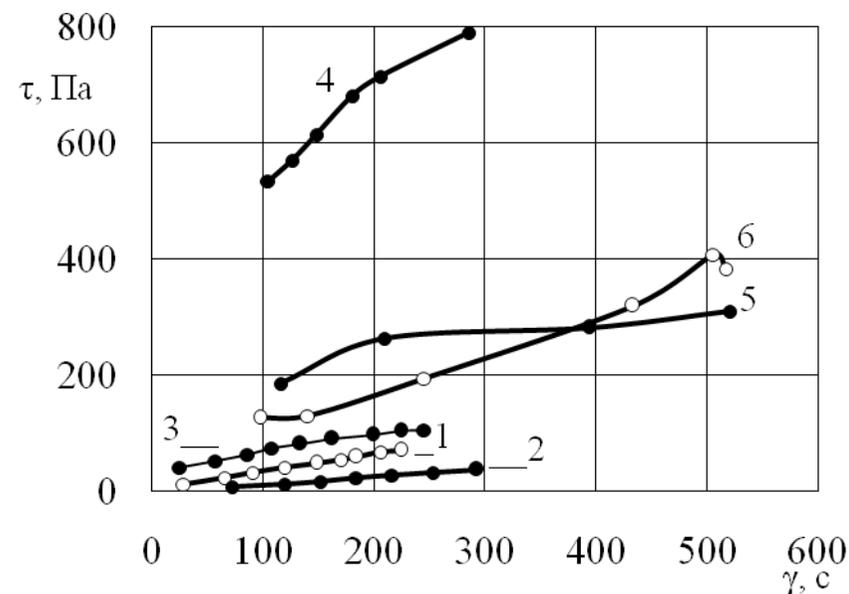


Рис. 5. Реологические кривые композиций: 1 – смола; 2 – смола + вода + ПАВ; 3 – вспененная композиция 2; 4 – композиция 3 + лигнин; 5 – композиция 4 + КМ; 6 – композиция 5 + фосфорная кислота

По этой причине число контактов в структуре снижается, и ее прочность уменьшается. Сравнивая кривые образцов 3 и 5, можно отметить образование более прочной дисперсной системы в случае 5. Это можно объяснить тем, что продукт КМ, присутствующий в ГЛ, снижает вязкость всей композиции в целом и тем самым снижает энергозатраты на ее перемешивание.

Обобщая результаты реологических исследований, можно отметить, что при разбавлении дисперсных систем ньютоновскими жидкостями происходит понижение значений реологических характеристик, например, для композиций 2 и 6. При добавлении в систему твердых частиц значения реологических характеристик увеличиваются, что имеет место в композиции 4. Введение в состав композиции продукта КМ, содержащегося в ГЛ, уменьшает энергетические характеристики системы за счет снижения вязкости композиции.

Экспериментально-статистические модели разрабатывали с помощью центрального композиционного ротатабельного плана второго порядка для двух факторов. Была получена система уравнений регрессии, описывающих основные показатели композиционного материала. На основании полученных уравнений регрессии методом Гаусса-Зейделя рассчитана оптимальная рецептура композиции (мас. %):

- смола – 40;
- ГЛ – 10,7;
- КМ – 3,6;
- ПО-ЗА – 1,7;
- кислота – 2,3;
- вода – 41,7.

Технические показатели композиционного материала, приведенные в таблице, позволяют отнести его к категории теплоизоляционно-конструкционных, характеризующихся пониженной горючестью.

Таблица – Физико-механические показатели композиционного материала на основе карбамидоформальдегидной смолы и гидролизного лигнина

Показатель	Значения
Кажущаяся плотность, кг/м <sup>3</sup>	200
Прочность при сжатии, МПа	1,0
Прочность при изгибе, МПа	0,9
Усадка, %, не более	3,0
Показатель горючести по «КТ»	0,5
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0,06
Водопоглощение за 24 ч, %, не более	40,0
Адсорбционная способность за 24 ч, %	5,0
Набухание, %, не более	5,0
Морозостойкость (50 циклов)	потери прочности нет

### Выводы

1. Изучена возможность использования гидролизного лигнина в качестве компонента теплоизоляционного композиционного материала пониженной горючести.

2. Реологическими исследованиями установлено существенное увеличение вязкости композиции при введении гидролизного лигнина.

Применение амидофосфата КМ снижает эффективную вязкость в (2... 3) раза.

3. По методу Гаусса-Зейделя рассчитана рецептура композиции (мас. %):

- смола – 40;
- лигнин – 10,7;
- КМ – 3,6;
- ПО-ЗА – 1,7;
- фосфорная кислота – 2,3;
- вода – 41,7.

### Литература:

1. Изоляционные древесноволокнистые плиты. Сухой метод Simpelkamp [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [www.simpelkamp.com/index.php](http://www.simpelkamp.com/index.php).

2. Зарубин М.Я., Крутов С.М. Основы органической химии лигнинов. СПб.: СПбГЛТА, 2010. – 272 с.

3. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. – М.: Лесн. пром-сть, 1983. – 200 с.

УДК 663.534

### **Связующие на основе продуктов щелочной деструкции гидролизного лигнина**

**С.М. Крутов<sup>1</sup>, И.В. Грибков<sup>2</sup>, М.М. Равицкий<sup>3</sup>**

(СПбГЛТУ им. С.М. Кирова<sup>1</sup>, ООО «Городской центр экспертиз»<sup>2</sup>,  
НТЦ «Открытые инновации»<sup>3</sup>)

Одна из актуальных задач рационального природопользования – решение проблемы утилизации крупнотоннажных промышленных отходов, в том числе и отходов биохимической промышленности – гидролизного лигнина (ГЛ). Накопленные промышленные отходы занимают значительные земельные территории, выступают источником загрязнения окружающей среды. Количество отходов ГЛ столь велики, что их можно рассматривать как вторичные техногенные сырьевые ресурсы [1].

В настоящее время в производстве древесноплитных материалов применяются жидкие резольные смолы горячего отверждения марки СФЖ-3013. Они являются малотоксичными, поэтому клееная продукция на их основе разрешена для использования в жилищном и гражданском строительстве [2, 3]. Однако высокая стоимость и дефицитность исходного фенола существенно удорожает продукцию на основе этих смол, так как доля связующего в себестоимости изделий составляет до 40 %. Один из путей снижения себестоимости фенолоформальдегидных смол – использование более дешевого фенольного сырья. В этом отношении перспективны продукты щелочной деструкции ГЛ.

С целью расширения сырьевой базы и снижения стоимости жидких резольных фенолоформальдегидных смол с сохранением их потребительских свойств, а также утилизации ГЛ мы попытались использовать его для частичной замены синтетического фенола в рецептуре смолы.

При синтезе смолы за основу взят режим синтеза жидкой резольной фенолформальдегидной смолы марки СФЖ-3013, наиболее широко используемой при производстве фанеры. В соответствии с режимом синтеза смолы марки СФЖ-3013 была получена смола, в которой при синтезе фенол на 30 мас % был заменён продуктами деструкции ГЛ.

Продукты деструкции ГЛ были получены из обессоленного промышленного ГЛ. Навеску лигнина массой 75 г загрузили в

стационарный качающийся автоклав, добавляли 1,5 дм<sup>3</sup> 5 %-й щелочи и варили при температуре  $\approx 175$  °С в течение 2 ч. После охлаждения автоклава под струёй холодной воды его разгружали, и деструктированные компоненты отделяли от непровара на фильтре Шотта № 5. Щелочной раствор деструктированного лигнина упаривали на ротационном испарителе при температуре (60...70) °С. В лабораторных условиях в трехгорлой колбе с механической мешалкой была синтезирована лигнинофенолоформальдегидная смола.

В полученной смоле определены (в соответствии с ГОСТ 20907–75) содержание свободных формальдегида (0,04 %) и фенола (0,18 %), условная вязкость (60 с), сухой остаток (45,0 %), содержание щелочи (6,7 %). Показатели синтезированной смолы соответствуют необходимым показателям смолы марки СФЖ-3013, за исключением содержания остаточной щелочи, значение которого превышает необходимое на (1... 2) %.

С применением синтезированной смолы получены опытные образцы фанеры в лаборатории ЦНИИФа. Тестирование смолы показало, что образцы фанеры обладают удовлетворительными прочностными показателями.

Таким образом, показана принципиальная возможность использования продуктов деструкции ГЛ при синтезе фенолоформальдегидной смолы.

Проведённые исследования строения технического ГЛ показали, что продукт, образующийся в спиртовом производстве, по своему техническому составу и строению отличается от ГЛ дрожжевого производства меньшим содержанием сиригильных фенилпропановых единиц. В ГЛ преобладает лигнин хвойной породы древесины, гваяцильные фенилпропановые единицы имеют больше активных центров в фенольном кольце для взаимодействия с формальдегидом при синтезе фенолоформальдегидной смолы; ГЛ содержит меньше остаточных полисахаридов и характеризуется большим содержанием лигнина Класона. Эти отличия указывают на то, что лигнин из спиртового производства является более пригодным сырьем для синтеза фенолоформальдегидных смол.

Представляется перспективным использование микронизованного (измельченного до размеров частиц порядка 5 мкм) ГЛ в изготовлении древесных плит при модифицировании фенолоформальдегидной смолы. Предварительные опыты показали, что получаемый продукт более

активен в химическом отношении. В настоящее время подготовлены образцы для получения плит различного исполнения с использованием указанного нового продукта из ГЛ.

Литература:

1. Симонова В.В., Шендрик Т.Г., Кузнецов Б.Н. Методы утилизации технических лигнинов // Journ. of Siber. Feder. Univ. Chemistry. – 2010. – № 4. – С. 340–354.

2. Медведева Е.Н., Бабкин В.А., Сеницын А.П., Попова Н.Н. Синтез лигнинсодержащих фенолоформальдегидных смол // Химия растит. сырья. – 2000. – № 1. – С. 51–54.

3. Леонович А.А. Технология древесных плит: прогрессивные решения: Учеб. пособие. – СПб.: Химиздат, 2005. – 208 с.

УДК 665.939.56

### Синтез карбаминоформальдегидных смол, модифицированных гликолурилом

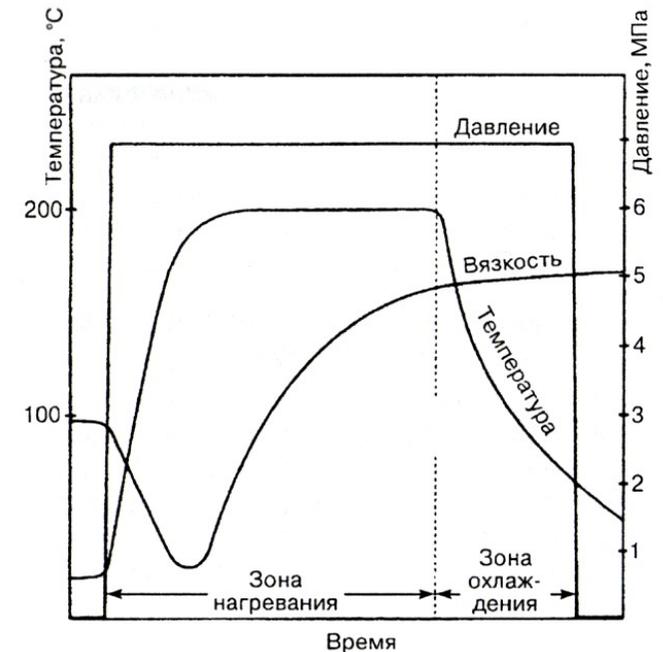
**В.С. Мальков<sup>1</sup>, Д.А. Перминова<sup>1</sup>, Д.В. Искрижицкая<sup>1</sup>,  
И.Р. Хабибуллина<sup>1</sup>, Э.М. Дахнави<sup>2</sup>**

(Национальный исследовательский Томский государственный университет<sup>1</sup>, Казанский национальный исследовательский технологический университет<sup>2</sup>)

В настоящее время в деревообрабатывающей промышленности предъявляются высокие требования к качеству производимых материалов для изготовления мебели. Наиболее дешевым и доступным мебельным материалом являются древесностружечные плиты (ДСП), которые изготавливаются на карбаминоформальдегидной смоле (КФС). В России большинство ДСП не соответствуют международным стандартам качества; определяющим фактором здесь является их высокая токсичность, связанная с выделением формальдегида в окружающую среду, особенно в бытовые помещения.

Перспективным направлением по обеспечению экологической безопасности древесных плит является применение модификаторов, добавляемых в процессе синтеза формальдегидосодержащих смол. Для получения низкотоксичных ДСП и ДВП широкое распространение получило модифицирование КФС меламином. Древесные плиты на основе данных видов смол обладают низкой токсичностью (около 4 мг на 100 г плиты), высокой водостойкостью, атмосферостойкостью, а также повышенной прочностью [1-3]. Также известно использование других соединений для получения низкотоксичных КФС, например, полифункциональных аминов [4], эфиров целлюлозы и крахмала [5], параформальдегида [6], высших альдегидов [7] и др. Но зачастую внедрение данных разработок в промышленность невозможно ввиду их высокой стоимости, незначительного снижения токсичности и усложнения технологического процесса производства смол.

В настоящей работе исследовано влияние гликолурила (ГУ) в качестве модификатора при производстве КФС на токсичность и прочностные характеристики однослойных ДСП. Влияние ГУ на характеристики синтезируемых смол и запрессованных плит на их основе



Основные параметры технологического процесса производства бумажнослоистого пластика непрерывным методом

было изучено путем варьирования количества вводимого модификатора. Добавка ГУ осуществлялась таким образом, чтобы сохранялось общее соотношение формальдегида к аминам. Это было достигнуто путем эквимолярного замещения карбамида на гликолурил.

С целью нахождения оптимального мольного соотношения формальдегида к карбамиду (ФА/КА) на первом этапе проведены эксперименты с варьированием соотношения ФА/КА в интервале (1,00...1,25) моль/моль (табл. 1). Как видно из приведенных данных, снижение соотношения ФА/КА, т.е. увеличение доли КА приводит к снижению концентрации свободного ФА в смоле, изменение вязкости проходит через минимум, также наблюдается увеличение времени отверждения ( $\tau_{отв}$ ).

Таблица 1 – Влияние соотношения ФА/КА на характеристики полученных смол

№ опыта	ФА/КА, моль/моль	$\eta_{\text{усл}}$ , с	Сухой остаток, мас. %	pH	$\tau_{\text{отв}}$ , с	[ФА] <sub>св</sub> , мас. %	Содержание формальдегида в ДСП, мг/100 г
1	1,25	50	65,7	7,5	45	0,097	32,0
2	1,20	47	65,1	7,5	50	0,094	23,0
3	1,15	34	66,6	7,8	55	0,073	7,7
4	1,10	41	66,3	7,2	59	0,066	7,0
5	1,05	44	66,4	7,3	67	0,068	6,15
6	1,00	54	66,9	7,4	66	0,058	5,32

Для выбора оптимального соотношения ФА/КА авторы используют параметр, выражающий собой основные показатели продукта. Таким параметром может быть обратная величина произведения основных показателей, характеризующих смолу:

$$\text{«Показатель эффективности»} = 1/(\eta_{\text{усл}} \cdot \tau_{\text{отв}} \cdot [\text{ФА}]_{\text{св}}) \cdot 1000,$$

который должен быть минимальным. Используя этот параметр, приблизительно можно оценить оптимальную рецептуру при различных результатах, хотя нужно отметить, что главным критерием выбора должна быть экономическая эффективность с учетом вклада факторов и статьи расходов в себестоимости конечного продукта. В итоге, чем больше данная величина, тем больше эффективность предлагаемой рецептуры и лучше свойства получаемой смолы. Улучшение этого параметра должно привести к улучшению свойств получаемых плит.

Исходя из полученных данных, приведенных на рис. 1, выбрано оптимальное соотношение ФА/КА = 1,125 моль/моль, которое использовалось для расчета загрузки реагентов в последующих синтезах смол. Синтезированные смолы обладают приемлемыми показателями качества и соответствуют технологической норме. Плиты на их основе относятся к классу эмиссии формальдегида E1.

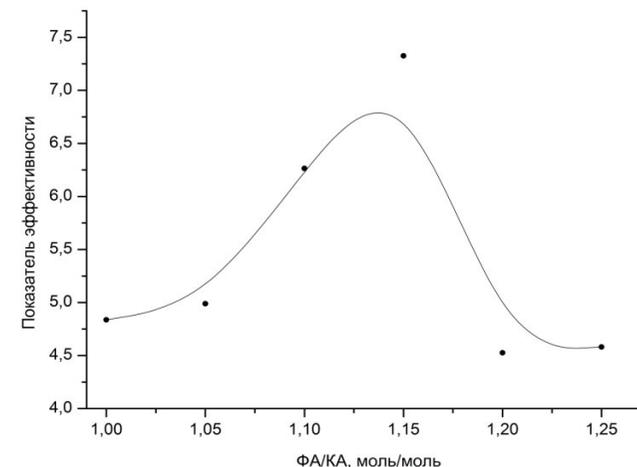


Рис. 1. Влияние соотношения ФА/КА на «показатель эффективности» использования смолы

На следующем этапе изучено влияние гликолурила на характеристики синтезируемых смол и запрессованных плит на их основе. Добавка гликолурила осуществлялась таким образом, чтобы сохранялось общее соотношение формальдегида к аминам. Это было достигнуто путем эквимольного замещения карбамида на гликолурил. В табл. 2 приведены физико-химические свойства модифицированных КФС.

Таблица 2 – Физико-химические свойства модифицированных гликолурилом КФС

Параметры смол и ДСП	Номер эксперимента					
	1	2	3	4	5	6
ФА/КА, моль/моль	1,125	1,300	1,134	1,400	1,144	1,147
ГУ*, моль	0	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10
pH	7,9	7,5	7,3	7,5	7,3	7,3
$\eta_{\text{усл}}$ , с	41	42	39	51	40	34
Сухой остаток, мас. %	65,80	66,03	66,27	66,92	66,48	66,38
$\tau_{\text{отв}}$ , с	56,0	61,5	61,0	60,5	60,0	56,5
[ФА] <sub>св</sub> , мас. %	0,074	0,134	0,123	0,109	0,101	0,084

Примечание к табл.2 — (\*) количество замещенного на гликолурил карбамида.

Добавление гликолурила приводит к некоторому увеличению времени отверждения КФС, однако находится в пределах принятых норм. В то же время содержание свободного формальдегида проходит через экстремум и затем снижается, приводя к снижению токсичности древесных плит (рис. 2).

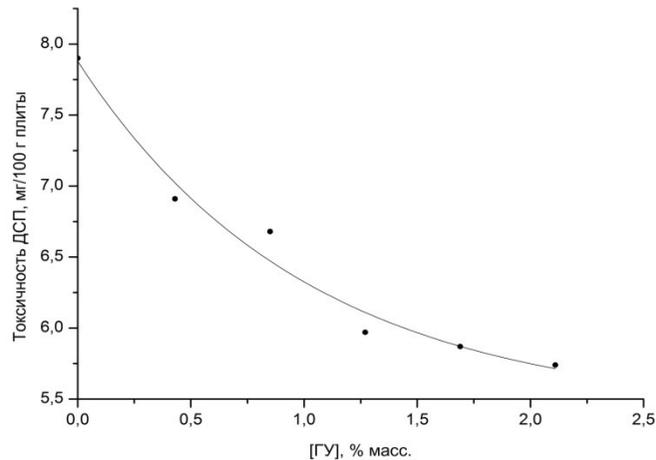


Рис. 2. Влияние добавок гликолурила при синтезе смол на токсичность плит

С другой стороны, выделение формальдегида в ДСП напрямую связано с содержанием гидроксиметильных групп в КФ-олигомере, которое при увеличении количества гликолурила уменьшается (рис. 3).

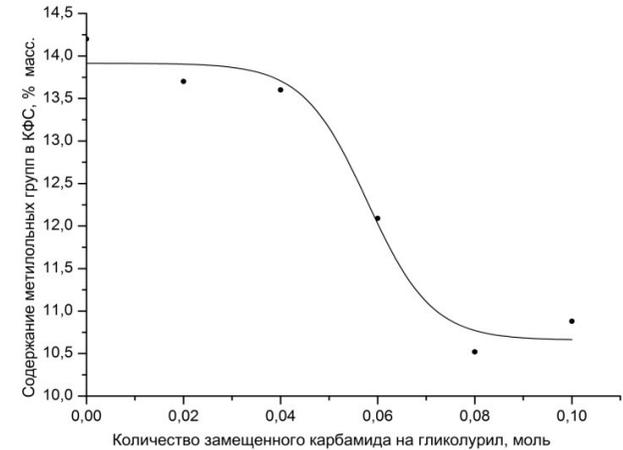


Рис. 3. Влияние гликолурила на содержание гидроксиметильных групп в КФС

Таким образом, варьирование соотношения формальдегида и карбамида приводит к регулированию характеристик смол и плит, получаемых на их основе. Оптимальное молярное соотношение формальдегид/карбамид находится в интервале 1,1...1,2, что может быть рекомендовано для получения модифицированных КФС на производстве.

Показана возможность использования гликолурила в качестве модификатора для КФ-олигомеров. ДСП на основе модифицированных смол обладают пониженной эмиссией формальдегида и относятся к классу эмиссии формальдегида Е1. Снижение эмиссии формальдегида в ДСП связано с содержанием гидроксиметильных групп в КФ-олигомере, а также с увеличением количества гликолурила, который приводит к разветвлению макромолекулы КФ-олигомера.

Работа поддержана грантом по конкурсу, проводимому Министерством образования и науки Российской Федерации на основании Постановления Правительства Российской Федерации от 9 апреля 2010 г. № 218 по отбору организаций на право получения субсидий на реализацию комплексных проектов по созданию высокотехнологичных производств; договор № 02.G25.31.0048.

Литература:

1. Роффаэль Э. Выделение формальдегида из древесностружечных плит: Пер. с нем. А.П. Штембаха и В.Б. Семеновой / Под ред. А.А. Эльберга. – М.: Экология, 1991. – 160 с.
2. Анохин А.Е. Производство малотоксичных древесностружечных плит // Плиты и фанера: Обзор. информ. – М.: ВНИПИЭИлеспром, 1987. – Вып. 3. – С. 60.
3. Пат. 8088881 США, МКИ C08 L61/00, C08 L61/24, C08 G 12/00, C08 G12/38. Storage stable melamine-urea-formaldehyde resins and applications thereof / Byung Young No, W.K. Motter, D.M. Harmon. – № 20090326185; Заявл. 25.06.2008; Опубл. 03.01.2012.
4. Ebewe R.O., Myers G.E. Polyamine-Modified urea-formaldehyde resins // J. Appl. Pol. Sci. – 1991. – № 47. – P. 2997–3012.
5. Дроздова В.С. Модификация карбаминоформальдегидных олигомеров для древесно-полимерных материалов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 2010. – 20 с.
6. Пат. 2447092 Российская Федерация, МПК C08 G12/12. Способ получения карбаминоформальдегидной смолы / А.Г. Пушкарев, Т.А. Савина. – № 2010133462; Заявл. 09.08.2010; Опубл. 27.03.2012.
7. Hongqiang Li, Yifu Zhang, Xingrong Zeng. Two-step synthesis and characterization of urea-isobutyraldehyde-formaldehyde resins // J. Progress in Organic Coatings. – 2009. – Vol. 66: Elsevier. – P. 167–172.
8. Шалашов А.П., Стрелков В.П. Перспективы производства древесных плит // Состояние и перспективы развития производства древесных плит / Под ред. В.П. Стрелкова: Сб. докл. 15-й Междунар. науч.-практ. конф., 21-22 марта 2012 г. – Балабаново: ЗАО «ВНИИДРЕВ», 2012. – С. 3–17.