



© АО "ВНИИДРЕВ"

Вестник ВНИИДРЕВ

Выпуск 4 (21) за 2016 год

Уважаемые коллеги!

«Вестник ВНИИДРЕВ» предлагает Вашему вниманию материалы 19-ой научно-практической конференции «Состояние и перспективы развития производства древесных плит», прошедшей 16-17 марта в г. Обнинске

Обращаем Ваше внимание на то, что копирование содержимого материалов запрещено согласно условиям охраны авторских прав. Приобрести напечатанный полный сборник докладов Вы можете в АО «ВНИИДРЕВ» (г Балабаново).

e-mail: vniidrev@mail.ru

Содержание

Стр.

1. *Б.К. Иванов.* О химической безопасности древесных композиционных материалов и изделий из них по выделению формальдегида и других вредных веществ 2
2. *Д.В. Денисова, Л.Е. Каличкина, И.Р. Хабибуллина, В.С. Мальков, К.М. Колков, А.С. Князев, Э.М. Дахнави.* Новый модификатор карбамидоформальдегидных смол - «Glyazin» 5
3. *И.Р.Хабибуллина, Д.В.Денисова, Д.А. Перминова, В.С.Мальков, А.С. Князев, Т.Б. Бабушкина, Э.М. Дахнави.* Снижение токсичности древесных плит с применением модификатора «Gly4wood» 7

О химической безопасности древесных композиционных материалов и изделий из них по выделению формальдегида и других вредных веществ

Б.К. Иванов - ЗАО «ВНИИДРЕВ»

В настоящее время в Российской Федерации и странах Евразийского экономического союза для определения химической безопасности древесных плит, фанеры и других материалов используют камерный [1], перфораторный [2] методы, а также метод газового анализа [3]. Основным и универсальным методом остается камерный метод, суть которого заключается в моделировании условий эксплуатации материала или изделия с измерением образующейся при этом концентрации веществ в воздухе в течение от 4-х до 28 дней. Перфораторный метод и газовый анализ предназначены для оперативного производственного контроля содержания/выделения формальдегида из материалов.

С середины 2015 года действует новая редакция стандарта [1], в котором приведены методики определения содержания формальдегида, фенола и аммиака. Стандарт максимально приближен к аналогичному международному и региональному европейскому стандарту. В отличие от прежней версии в стандарте уделено больше внимания конструкции камеры и подготовке образцов как факторам, сильно влияющим на результат испытаний. Таким образом, фактическое выполнение требований указанного стандарта при проведении испытаний камерным методом является необходимым условием получения достоверных результатов.

Результаты испытаний образцов древесных материалов и фанеры на выделение формальдегида, проведенные ООО «ЛЕССЕРТИКА» в последние два года, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты испытаний камерным методом

Наименования показателей	Наименования испытанных материалов			
	ДСП и ОСБ	Фанера и мебельные заготовки	Облицованные материалы	Напольные покрытия и панели
Количество предприятий-изготовителей	28	45	25	8
Количество испытанных образцов	35	48	39	17
Значения результатов испытаний, мг/м ³ :				
• среднее арифметическое	0,178	0,071	0,037	0,023
• минимальное	0,018	0,010	0,010	0,002
• максимальное	1,182	0,677	0,133	0,078
Соответствие распределения нормальному [4]	нет	есть	нет	нет

Как видно из данных, приведенных в таблице, в настоящее время отсутствуют перспективы для удовлетворения древесными материалами требований Единых норм [5] по выделению формальдегида на уровне 0,01 мг/м³. Одновременно было найдено, что существующему нормативу максимально разовой концентрации (ПДК_{мр}) формальдегида [6] равному 0,035 мг/м³, удовлетворяли результаты испытаний:

- 51 % образцов облицованных материалов,
- 46 % образцов фанеры и заготовок,
- 71 % образцов напольных покрытий и панелей.

В этой связи в ЗАО «ВНИИДРЕВ» разработаны следующие предложения.

1. Ввести в нормативную документацию (ГОСТ, ТУ) на необлицованные материалы в раздел «Требования безопасности и охрана окружающей среды» и в информацию для потребителей

ограничения использования в жилых помещениях. Такие материалы должны быть классифицированы как сырье (полупродукты) для изготовления изделий и материалов для мебели и строительства (ПСМ), и не подлежать санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю).

2. Ввести в нормативную документацию (ГОСТ, ТУ) на облицованные материалы в разделе «Требования безопасности и охрана окружающей среды» понятие «допустимые условия эксплуатации» или «условия испытаний камерным методом», которые должны быть определены так, чтобы в указанных испытаниях результат не превышал нормативного значения.

3. Обратиться в Роспотребнадзор с предложением о временном использовании существующего норматива ПДК_{мр} (0,035 мг/м³) [6] для сопоставления с результатами испытаний образцов облицованных материалов камерным методом.

4. С целью изменения (пересмотра) норматива концентрации формальдегида в воздухе жилых помещений (0,01 мг/м³) в сторону его увеличения необходимо получить достаточное финансирование для выполнения соответствующих работ совместно с медицинскими исследовательскими организациями и последующей процедуры введения изменения норматива в действие.

5. Для всех остальных веществ, в списке приложения 3 к регламенту [7], для снижения риска превышения нормативного значения так же необходимо использование существующего норматива ПДК_{мр} вместо ПДК_{сс}.

Всего регламентом [7] предусмотрено определение камерным методом выделения из мебели 26-ти веществ в зависимости от используемого сырья и материалов. В методологическом плане к концу 2015 года существовали следующие стандарты и их проекты.

1. Стандарты проведения испытаний камерным методом, в которых приведена полностью методика проведения испытания с использованием спектрометрического метода анализа:
 - б) существующий стандарт [1] предназначен для определения выделения формальдегида, фенола и аммиака;
 - с) разработаны первые редакции проектов стандартов для определения выделения ангидрида фосфорного, водорода хлористого, водорода цианистого и диоксида серы.
2. Стандарты, включая проект стандарта [8], определения концентрации остальных веществ в различных воздушных

средах с использованием методов высокоэффективной жидкостной хроматографии, масс-спектрометрического детектирования, газовой и газожидкостной хроматографии.

Адаптация таких стандартов для практических целей испытаний мебели, древесных и полимерным материалов камерным методом потребует разработки рабочих методик, в которых будут указаны конкретные параметры испытаний на конкретном оборудовании.

Подобно тому, как для оперативного производственного контроля химической безопасности по выделению формальдегида существуют стандарты [2, 3], в дальнейшем должны быть разработаны и внедрены оперативные методы для других веществ. Так для контроля выделения фенола уже предложен модифицированный эксикаторный метод с пассивным отбором проб [9].

Продолжительные, трудоемкие и дорогостоящие испытания на химическую безопасность создают дополнительные трудности при производстве древесных материалов и увеличивают стоимость изделий, поэтому необходим взвешенный подход и оптимизация как номенклатуры определяемых веществ так и количества испытаний.

Список литературы

1. ГОСТ 30255-2014. Мебель, древесные и полимерные материалы. Метод определения выделения формальдегида и других вредных летучих химических веществ в климатических камерах.
2. ГОСТ 27678-2014. Плиты древесные и фанера. Перфораторный метод определения содержания формальдегида.
3. ГОСТ 32155-2013. Плиты древесные и фанера. Определение выделения формальдегида методом газового анализа.
4. ГОСТ Р ИСО 5479-2002. Статистические методы. Проверка отклонения распределения вероятностей от нормального распределения.
5. Единый перечень товаров, подлежащих санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю) на таможенной границе и таможенной территории Таможенного союза. Требования к полимерным и полимерсодержащим строительным материалам и мебели. Принято решением № 299 Комиссии Таможенного союза стран ЕврАзЭС 28.05.2010 г.
6. ГН 2.1.6.1338-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК)

загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест.

7. Технический регламент ТР ТС 025/2012 «О безопасности мебельной продукции».

8. ГОСТ ИСО 16000-6 «Воздух замкнутых помещений. Часть 6. Определение летучих органических соединений в воздухе замкнутых помещений и испытательной камеры путем активного отбора проб на сорбент Tenax TA с последующей термической десорбцией и газохроматографическим анализом с использованием МСД/ПИД (проект).

9. Патент РФ № 249476 «Способ определения химической безопасности композиционного материала».

Новый модификатор карбамидоформальдегидных смол - «Glyazin»

*Д.В. Денисова, Л.Е. Каличкина, И.Р. Хабибуллина, В.С. Мальков,
К.М. Колков, А.С. Князев, Э.М. Дахнави –*
Национальный Исследовательский Томский Государственный
Университет

В последнее десятилетие происходит интенсивное развитие производства древесных плит. Важнейшей задачей производителей является обеспечение экологической безопасности выпускаемой продукции. Однако в настоящее время в России большинство древесностружечных материалов не соответствуют международным стандартам качества. Определяющим фактором здесь является их высокая токсичность, связанная с выделением формальдегида в окружающую среду.

Одним из наиболее эффективных способов получения малотоксичных древесных плит является модификация карбамидоформальдегидных смол (КФС) в процессе синтеза различными компонентами. Широкое распространение в промышленности получила технология модификации КФС меламином [1-2], которая позволяет получать древесностружечные плиты класса Е0,5 (содержание формальдегида в плите до 4 мг/100 г плиты). Однако для достижения требуемых показателей качества изготавливаемой продукции содержание меламина в таких смолах составляет около 6 – 40 % масс., что приводит к значительному увеличению стоимости материалов на их основе.

В связи с потребностью деревообрабатывающей промышленности в низкотоксичных древесностружечных плитах, в Лаборатории органического синтеза Томского государственного университета был разработан новый модификатор – «Glyazin», используемый в процессе синтеза КФС и позволяющий снизить эмиссию формальдегида из ДСП. Данный модификатор представляет собой производные гликолурила, содержащие в молекуле различные аминокгруппы.

Серия лабораторных экспериментов, проведенная с использованием модификатора «Glyazin» показала, что при варьировании его концентрации в интервале 1 ÷ 2,75 % масс. происходит некоторое увеличение доли сухого остатка и времени желатинизации смолы, а также содержание метилольных групп (табл.1). В то же время концентрация

свободного формальдегида в смоле остается практически неизменной.

Таблица 1 - Характеристики карбамидоформальдегидных смол, модифицированных добавкой «Glyazin»

№	Содержание модификатора, % масс.	pH	Kp	$\eta_{\text{всл}}$, с	Массовая доля сухого остатка, %	$\tau_{\text{отв}}$, с	[ФА _{св}], % масс.	[MeOH], %
1	0	7,47	1,467	39	65,40	65,0	0,13	15,55
2	1,00	7,23	1,468	43	69,09	77,5	0,12	18,49
3	2,00	7,32	1,470	45	68,47	78,0	0,12	19,61
4	2,50	7,40	1,469	41	69,34	86,0	0,12	16,64
5	2,75	7,61	1,469	45	68,06	92,0	0,12	17,47

На основе полученных модифицированных карбамидоформальдегидных смол были запрессованы однослойные ДСП на лабораторном прессе при температуре 180 °С, давлении 550 кН, время прессования 3,5 мин, содержание смолы в осмоленной стружке - 14 % масс., содержание отвердителя (20 % водного раствора хлорида аммония) - 5% от массы смолы.

Древесные плиты, изготовленные на основе синтезированных смол, были испытаны на выделение формальдегида по баночному методу WKI [3]. В таблице 2 представлены физико-механические свойства ДСП на основе КФС, модифицированных добавкой «Glyazin».

Таблица 2 – Физико-механические свойства древесных материалов на основе КФС, модифицированных добавкой «Glyazin»

Показатели	Содержание добавки «Glyazin», % масс.			
	0	1	2	2,75
Плотность плиты, кг/см ³	737	740	731	753
Влажность плиты, %	2,92	2,57	2,68	2,25
Разбухание в воде, %	21,94	20,78	22,08	22,01
Предел прочности при изгибе, МПа	18,7	19,1	21,0	19,8

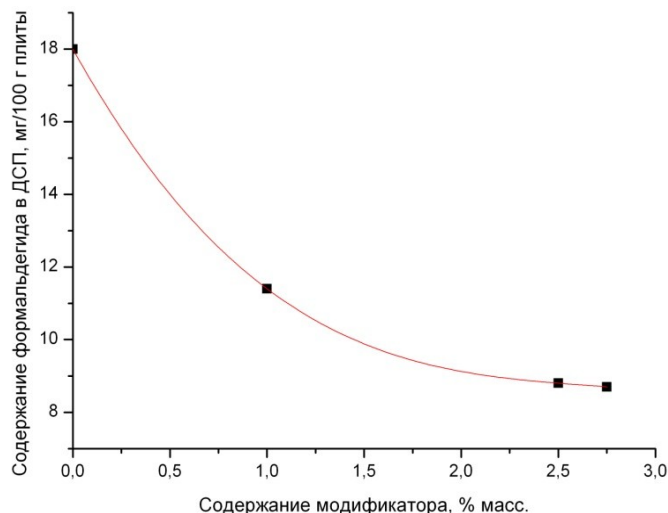


Рисунок. Зависимость токсичности ДСП от содержания модификатора «Glyazin»

Результаты экспериментов показали, что использование модифицирующей добавки «Glyazin» в количестве около 2,5% масс. приводит к снижению токсичности древесных плит почти в 2 раза (рис.1). Из приведенных данных видно, что модификатор увеличивает также прочностные характеристики плит. Видимо увеличение метилольных групп в олигомерах (табл.1) за счет применения данного модификатора способствует образованию более развитой трехмерной структуры полимерной цепи, что обуславливает более высокую прочность ДСП.

Таким образом, применение модифицирующей добавки «Glyazin» в процессе синтеза КФС позволяет снизить токсичность древесностружечных материалов на их основе, а также улучшить физико-механические свойства плит. Исследование влияния данного модификатора на свойства смол и древесных плит находится на стадии разработки. Однако результаты предварительных экспериментов позволяют отметить возможность применения модификатора «Glyazin» в производстве низкотоксичных плит и получении экологически чистых композиционных материалов.

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.

Список литературы

1. Патент US8088881, Storage stable melamine-urea-formaldehyde resins and applications thereof, Byung Young No, William K. Motter, David M. Harmon, Momentive Specialty Chemicals Inc., 25.06.2008.
2. Патент RU2436 807, Способ получения меламинакарбамидоформальдегидной смолы, Н. М. Романов (RU), Закрытое акционерное общество "Синтема" (RU), 22.07.2010.
3. Калинина Л. С. Анализ конденсационных полимеров. – М.: Химия, 1984. – 273 с.

Снижение токсичности древесных плит с применением модификатора «Gly4wood»

И.Р.Хабибуллина, Д.В.Денисова, Д.А. Перминова, В.С.Мальков,

Э.М. Дахнави - Томский государственный университет

А.С. Князев - Инжиниринговый химико-технологический центр Томского государственного университета

Т.Б. Бабушкина – ООО «Томлесдрев» (г. Томск)

Одной из наиболее динамично развивающихся отраслей деревообрабатывающей промышленности является производство древесностружечных плит (ДСП). Особенностью производства ДСП является применение в качестве связующего карбаминоформальдегидных смол (КФС), обладающих не только существенной сырьевой базой и технологичностью их использования, но и сравнительно низкой стоимостью по сравнению с другими конденсационными смолами.

В настоящее время к древесностружечным плитам предъявляются жесткие требования, в первую очередь, по эмиссии формальдегида. Одним из эффективных способов снижения токсичности древесных плит является модификация КФС различными добавками в процессе их синтеза. Для получения низкотоксичных древесных плит известно применение различных добавок, при использовании которых удается достичь некоторое улучшение параметров производимой продукции. Тем не менее, описанные в литературе способы получения низкотоксичных КФС с предложенными модификаторами не приводят к существенному снижению токсичности древесных плит, либо сопровождаются ухудшением их физико-механических свойств.

Наши исследования показывают, что использование некоторых азотсодержащих гетероциклических соединений приводит к значительному снижению токсичности древесных плит, в частности ДСП и МДФ панели. На основании лабораторных экспериментов нами разработан новый модификатор для промышленного применения – «Gly4wood» производства ООО «Модификатор» (г. Томск). Промышленные испытания данного модификатора в ООО «Томлесдрев» показали, что его добавка на стадии синтеза КФС приводит к снижению эмиссии формальдегида из ДСП более чем на 30 – 40 %, а в некоторых случаях в разы, с гарантированным получением плит класса эмиссии Е1.

Промышленные и лабораторные смолы были охарактеризованы по следующим параметрам: водородный показатель (рН), показатель преломления (Кр), условная вязкость ($\eta_{\text{усл}}$), время желатинизации ($\tau_{\text{жел.}}$), массовая доля сухого остатка, массовая доля свободного формальдегида [ФА_{св}], массовая доля метилольных групп. Свойства смол анализировались в соответствии с ГОСТ 14231-88, а содержание массовой доли метилольных групп в карбаминоформальдегидном олигомере по известной методике [1]. Плиты, изготовленные на основе синтезированных смол, были испытаны на выделение формальдегида по баночному методу WKI [2] и перфораторным методом по ГОСТ 27678. Получено подтверждение на соответствие ДСП с модифицированной КФС требованиям ГОСТ 10332-2014 от Испытательного Центра Тюменского некоммерческого фонда сертификации.

Промышленные ДСП проанализированы в соответствии с ГОСТ 10634-88, предел прочности при изгибе по ГОСТ 10635-88, предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты по ГОСТ 10636-90.

С целью изучения влияния модифицирующей добавки «Gly4wood» на свойства КФС и ДСП были проведены эксперименты по варьированию количества вводимого модификатора. Конечное мольное соотношение ФА/КА составило 1,267 моль/моль. Эксперименты проводились при варьировании концентрации модификатора в диапазоне 0,3÷2,4% масс.

Как показывают результаты лабораторных испытаний, добавка модификатора приводит к снижению вязкости смолы и времени желатинизации. Влияние модификатора «Gly4wood» на содержание свободного формальдегида и метилольных групп сложно оценить, так как нет четкой взаимосвязи с концентрацией модификатора. В то же время с увеличением количества добавляемого модификатора наблюдается снижение эмиссии формальдегида из древесных плит (рис.1).

Эффект снижения токсичности ДСП наблюдается уже при использовании концентрации модификатора на уровне 0,5 % масс. и достигает максимального значения при добавлении более 2% масс., при этом эмиссия формальдегида из ДСП уменьшается в 2,5 раза. Исходя из полученных данных и с целью определения оптимальных добавок, были проведены промышленные испытания в диапазоне концентрации модификатора 1,6 – 2,4 % масс.

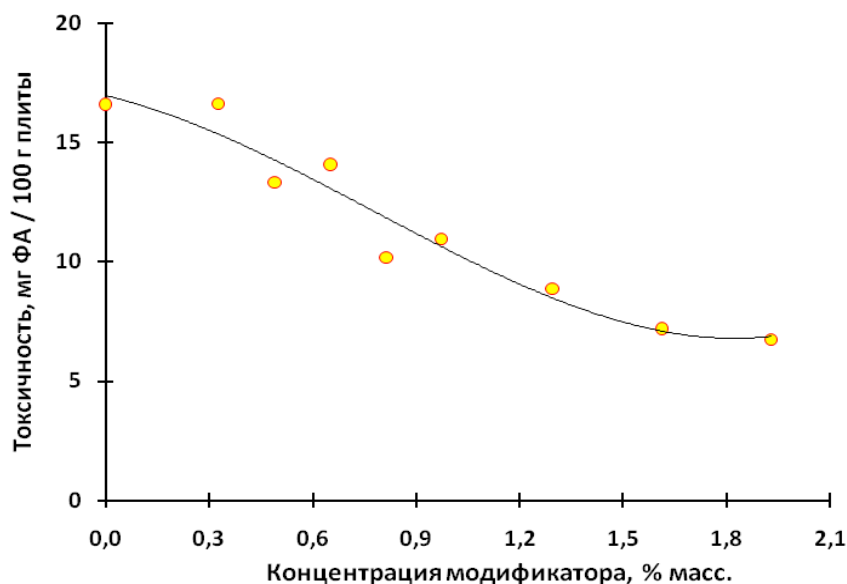


Рис. 1 – Зависимость токсичности ДСП от содержания модификатора «Gly4wood»

В таблице 1 представлены характеристики КФС, полученных во время промышленных испытаний в ООО «Томлесдрев». Проведенные испытания показали, что модифицированная смола соответствует ГОСТ 14231-88 по всем показателям.

Образцы плит №3 и №4 дополнительно анализировались в Испытательном Центре Тюменского некоммерческого фонда сертификации. Содержание формальдегида в плитах по перфораторному методу составляло 5,33 и 5,71 мг/100 г абс. сух. плиты, соответственно, что свидетельствует об адекватности используемых нами методик определения токсичности древесных материалов.

Физико-механические показатели ДСП, приведенные в таблице 2, показывают, что использование нового модификатора «Gly4wood» на стадии синтеза карбаминоформальдегидных смол не приводит к существенным изменениям их свойств, что позволяет производить ДСП на предприятии без изменения технологического режима. При этом происходит заметное снижение эмиссии формальдегида из древесно-стружечных плит с сохранением физико-механических свойств конечного

продукта – ДСП. Рекомендуемая концентрация «Gly4wood» составляет около 2 % от массы загрузки реактора синтеза смолы. Основные показатели плит соответствуют ГОСТ 10632-2014

Таблица 1 – Характеристики КФС, производимых во время промышленных испытаний

№	Содержание модификатора, % масс.	pH	Кр	$\rho_{\text{плст}}$, г/см ³	Сухой остаток, %	$T_{\text{жел.}}$, °C	[ФА _{абс.}], % масс.	[MeOH], %
1	0	7,50	1,466	50	66,70	46,0	0,14	15,00
2	1,6	7,21	1,465	48	65,36	53,0	0,15	14,74
3	2,0	7,10	1,466	47	66,31	50,0	0,15	14,91
4	2,4	7,25	1,465	45	64,96	52,5	0,14	14,92
по ГОСТ 14231-88		7,5-8,5	-	30-50	66±1	40-60	0,25	-

Таблица 2 – Физико-механические показатели производимых ДСП

Параметр	Номер плиты				ГОСТ 10632-2007, для класса эмиссии E1
	1	2	3	4	
Содержание модификатора, % масс.	0	1,6	2,0	2,4	-
Плотность плиты, кг/см ³	668,4	652,0	682,5	668,7	550-820
Предел прочности при изгибе, МПа	16,9	14,31	17,8	14,06	Не менее 11,0
Предел прочности при растяжении перпендикулярно к пласти плиты, МПа	0,47	0,45	0,51	0,46	Не менее 0,35
Влажность плиты, % масс.	4,58	4,65	4,27	4,61	5 - 13
Содержание формальдегида, мг/100 г плиты	8,0	6,8	5,5	6,0	до 8,0 включ.

Таким образом, на основании проведенных промышленных испытаний установлено, что использование «Gly4wood» в качестве модификатора позволяет производить ДСП, соответствующие классу эмиссии E1.

Полученные результаты могут быть положены в основу дальнейших исследовательских работ с целью развития сферы применения данного модификатора в производстве малотоксичных материалов различного назначения на основе карбамидоформальдегидных смол.

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. Кондратьев В.П., Кондращенко В.И. Синтетические клеи для древесных материалов. – М.: Научный мир, 2004 г., – 517 с.
2. Л. С. Калинина, Анализ конденсационных полимеров. – М.: Химия, 1984 – 273 с.
3. Э. Роффаэль, Выделение формальдегида из древесностружечных плит. – М.: Экология, 1991 – С. 44-48.

Авторы:

И.Р. Хабибуллина – лаборант-исследователь Лаборатории органического синтеза ТГУ, ilmira.hab@mail.ru;

Д.В Денисова – инженер Лаборатории органического синтеза ТГУ, darina.1991@yandex.ru;

Д. А. Перминова – аспирант каф. Физической и коллоидной химии, ТГУ, vyatkinadasha@gmail.com;

В. С. Мальков – к. х. н., зав. Лаборатории органического синтеза, malkovvics@gmail.com;

А.С. Князев – д.х.н., директор «Инжинирингового химико-технологического центра» ТГУ, kas854@mail.ru;

Т.Б. Бабушкина – главный технолог ООО «Томлесдрев», BabushkinaT@tomlesdrev.ru;

Э.М. Дахнави – д.х.н., вед.н.с. Лаборатории каталитических исследований ТГУ, dahnavi@rambler.ru.