



© ЗАО "ВНИИДРЕВ"

## Вестник ВНИИДРЕВ

Выпуск 6 (11) за 2014 год

*Уважаемые коллеги!*

В 2014 году ЗАО «ВНИИДРЕВ» возобновил выпуски электронного журнала «Вестник ВНИИДРЕВ» в рамках проекта сайта [vniidrev.balabanovo.ru](http://vniidrev.balabanovo.ru). Идя навстречу пожеланиям участников прошедшей 19 и 20 марта этого года 17-ой научно-практической конференции «Состояние и перспективы развития производства древесных плит», в выпусках «Вестник ВНИИДРЕВ» за 2014 год опубликованы тексты докладов, представленных на этой конференции.

Обращаем Ваше внимание на то, что копирование содержимого докладов запрещено согласно условиям охраны авторских прав. Приобрести напечатанный полный сборник докладов Вы можете в ЗАО «ВНИИДРЕВ»:

e-mail: [vniidrev@pochta.ru](mailto:vniidrev@pochta.ru)

тел/факс +7(48438) 2-21-62.

### Содержание

Стр.

1. Н.М. Романов, Современные связующие для производства древесных плит. Состояние и тенденции.....2
2. Содержание сборника докладов 17-ой международной научно-практической конференции 19-20 марта 2014 г.....17

## СОВРЕМЕННЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ДРЕВЕСНЫХ ПЛИТ. СОСТОЯНИЕ И ТЕНДЕНЦИИ

*Н.М. РОМАНОВ - ООО «ТД» ТРАНССИНТЕЗ»*

В течение нескольких последних лет в Российской Федерации активно развивается промышленность древесных плит и фанеры, при этом ожидается, что в ближайшие годы темпы роста объемов производства сохраняться [1]. Важнейшей задачей производителей древесных плит, остается обеспечение экологической безопасности выпускаемой продукции и снижение экологического давления на окружающую среду [2]. Для изготовления древесных плит, как известно, используют терморезактивные смолы. К смолам предъявляют следующие основные требования.

Актуальные требования к смолам для древесных плит.

Короткое время прессования, короткий цикл.

Повышение водостойкости плит (снижение разбухания и водопоглощения).

Снижение цены связующих.

Модификация поверхности древесины.

Снижение эмиссии летучих органических соединений в процессе производства и эксплуатации древесных плит.

### Карбамидоформальдегидные и меламинакарбамидоформальдегидные смолы.

На практике используют, главным образом, формальдегидсодержащие смолы, [3 — 17]. Основной смолой, используемой для производства плит, является карбамидоформальдегидная смола (КФ-смола). Сегодня можно констатировать, что проведенные в течение последних 20-ти лет исследования позволили практически решить задачу получения КФ-смол, обеспечивающих получение низкотоксичных плит с высокой производительностью. Это достигнуто как за счет совершенных технологий, так и за счет усиления КФ-смол меламином. В таблице 1 показаны результаты испытаний ДСтП изготовленных на КФ-смолах модифицированных 3 % меламином [17]. Важно отметить, что только одна из этих смол имеет высокую реактивность, прочность же плит обеспечи-

вается балансом между низкомолекулярной и высокомолекулярной частями смол, рис. 1. Такие смолы имеют фактически лишь один недостаток — низкую водостойкость. Для решения этой проблемы используют меламинакарбамидоформальдегидные смолы (МКФ-смолы) или меламинакарбамидофенолформальдегидные смолы (МКФФ-смолы).

Таблица 1 - Свойства ДСтП

Тип смолы	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Предел при растяжении, Н/мм <sup>2</sup>	Разбухание, %	Влажность, %	Формальдегид, мг/100г
КФ1	637	0,44	28,9	5,4	2,7
КФ2	622	0,44	30,9	4,7	2,8
КФ3	634	0,35	29,6	5,0	2,5
КФ4	641	0,36	29,9	5,1	2,7

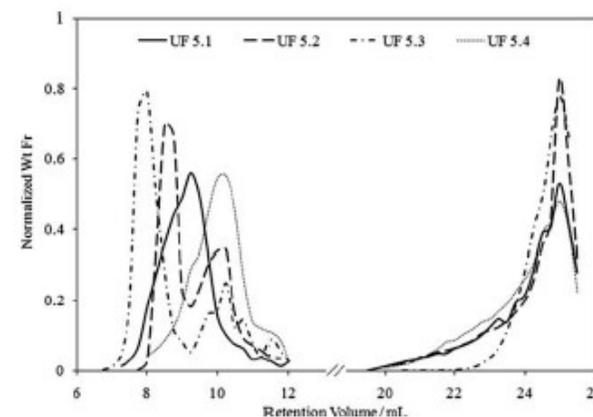


Рисунок 1 - ГПХ - хроматограммы КФ-смол

МКФ- и МККФ-смолы широко используются для производства древесных плит с высокой водостойкостью [18 — 25]. В Российской Федерации МКФ-смолы первоначально начали использовать для производства водостойких ДСтП. Из-за незначительного спроса на эти плиты объем производства смол был ограничен. Тем не менее, в этот

период были проведены работы по уточнению содержания меламина в смолах, которые должны были обеспечить достижение требований к плитам Р3 и Р5 Европейского стандарта.

Таблица 2 - Влияние содержания меламина в МКФ-смоле на свойства ДСтП

Содержание меламина в МКФ-смоле, %	Разбухание после 2-х часового кипячения в воде, %	Водопоглощение после 2-х часового кипячения в воде, %	Предел прочности перпендикулярно пласти плиты после 2-х часового кипячения в воде, МПа
4,25	113	155	0,00
13,0	64,4	131,5	0,04
18,5	40,0	107,8	0,13
37	16,3	54,3	0,3

Полученные данные показывают, что для достижения требований, предъявляемых к ДСтП типа Р3 содержание меламина в смоле должно быть не ниже 16 %. В 2013 году в РФ началось производство плит из ориентированной стружки и спрос на МКФ-смолы резко возрос. Казалось бы, что самый простой путь получения таких смол смешение двух смол КФ- и МФ-смол. Однако этот путь оказался не перспективен, поскольку при смешении смол реактивность таких смол ниже, чем реактивность исходных смол, рис.2 [22].

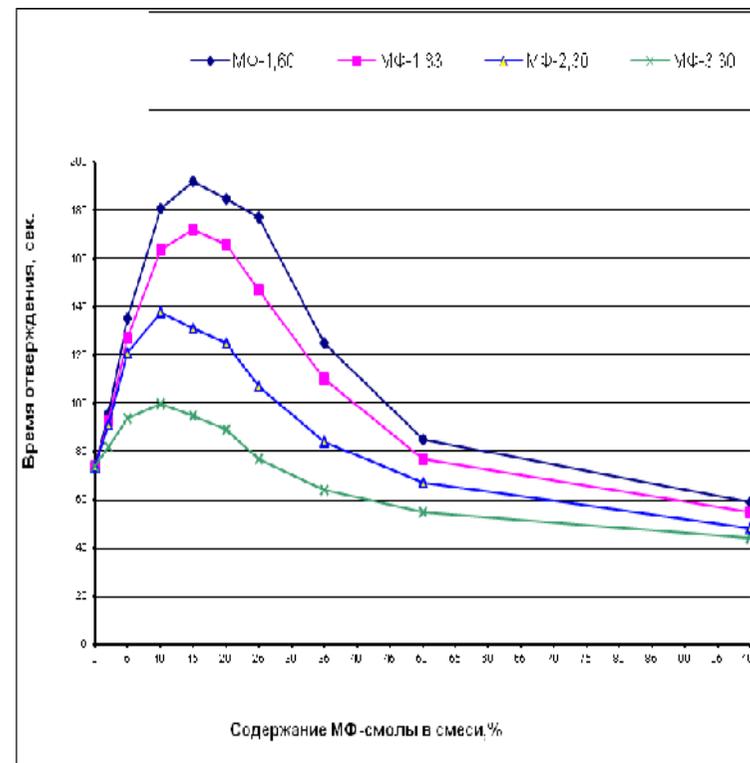


Рисунок 2 - Влияние мольного соотношения меламина : формальдегид в МФ-смоле на время отверждения КФ-смолы. КФ-смола с конечным мольным соотношением 1: 1,105

В связи с этим, МКФ-смолы получают совместным синтезом карбамида, меламина и формальдегида. Для этого типа смол, также как и для КФ-смол, повышение мольного соотношения повышает прочностные характеристики смол, рис. 3 [24].

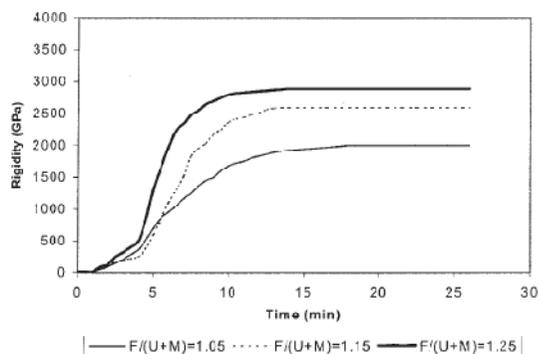


Рисунок 3 - Изменение жесткости, по данным ДМА, МКФ12Д смолы (12 % меламина) при трех разных мольных соотношениях Ф/(М+К).

Влияние содержания меламина в смолах на водопоглощение и разбухание плит показано на рис. 4 и рис. 5.

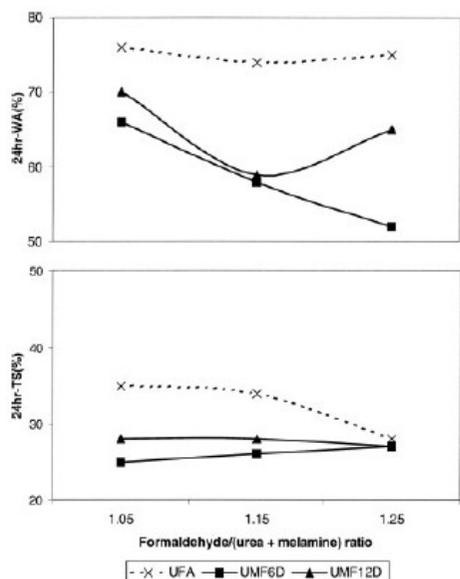


Рисунок 4 - Водопоглощение и разбухание по толщине ДСтП на КФ – смоле и МКФ – смолах с 6 и 12 % меламина при трех разных мольных соотношениях

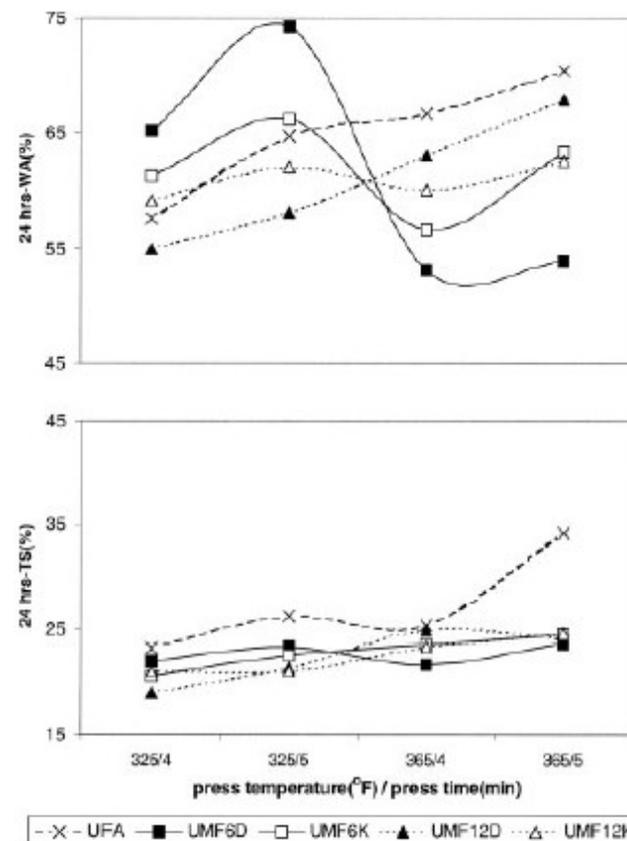


Рисунок 5 - Водопоглощение и разбухание ДСтП на КФ - смоле и МКФ-смолах после выдержки в воде 24 часа в зависимости от условий прессования

Приведенные результаты показывают, что содержание меламина в смоле не всегда определяет величину разбухания ДСтП в холодной воде, что на практике приводит к заблуждениям о качестве смолы. Содержание меламина определяет разбухание плит после кипячения, таблица 2. В процессе хранения МКФ-смолы быстро изменяют свойства и не всегда в лучшую сторону.

При хранении происходит быстрое увеличение молекулярной массы смол, рис. 6. Смола теряет растворимость и реактивность [25].

В Российской Федерации МКФ-смолы производят несколько компаний. Компанией «ТРАНССИНТЕЗ» разработан марочный

ассортимент МКФ-смол, с торговым названием ТЕРАМИН.

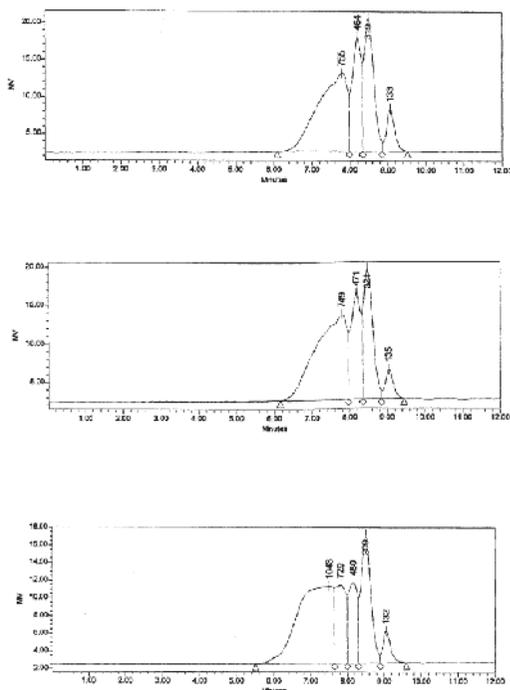


Рисунок 6 - Гель-хроматограммы МКФ - смолы после хранения при комнатной температуре (23 °С) (а) 4 дня, (б) 15 дней и (с) 30 дней

Фенолформальдегидные смолы (ФФ-смолы)

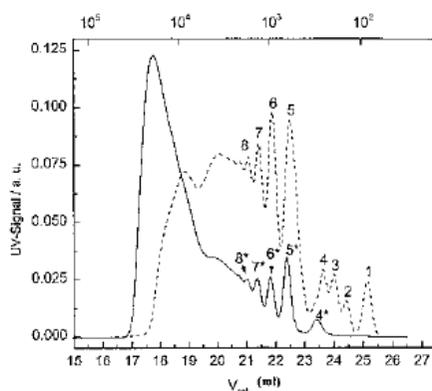
Следующая группа ФФ-смолы, которые широко используются для производства ОСП. ФФ-смолы показывают высокую стойкость к гидролизу С-С связи между ароматическим циклом и метиленовой группой, что позволяет получать на их основе водостойкие древесные плиты. Другим преимуществом ФФ-смол является низкая эмиссия формальдегида из плит и стабильность свойств. Недостатком смол является низкая скорость прессования, темный цвет плит и высокая равновесная влажность плит из-за присутствия в плите значительного количества гидроксида натрия. Свойства типичных ФФ-смол для производства ОСП, приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Свойства ФФ-смол

Показатель	Величина
Массовая доля сухого остатка, %	43,5-45,5
Вязкость, МПа, с	200-300
Щелочность, %	2,3-2,8
Время желатинизации, мин	14-19
Водоразбавляемость	Полная

Если делать оценку по данным, приведенным в таблице, то это типичные так называемые фенолспирты с мольным соотношением фенол : формальдегид примерно 1 : 2, но с не высокой щелочностью. Большой опыт применения ФФ-смол, показал, что в идеале эти смолы должны представлять собой смесь двух ФФ-смол, а именно, 20 % низкомолекулярной смолы и 80 % высокомолекулярной смолы (бимодальные смолы). Такие смолы обеспечивают оптимальные значения прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты и низкие величины разбухания плиты. Высокомолекулярная смола обеспечивает быстрое образование сетки и формирует механические свойства, а низкомолекулярная смола необходима для пенетрации в поры древесины, что снижает водопоглощение и разбухание. На рис. 7 показаны гель-хроматограммы таких смол [26].

Для корректировки и нивелирования недостатков ФФ-смол их модифицируют. Перечислим некоторые варианты модификаций. Для снижения токсичности, вязкости, повышения скорости отверждения и снижения цены вводят карбамид. Однако следует отметить, что карбамид реагирует только с формальдегидом, и нет сополиконденсации с фенольной частью, т.к. величина рН очень высока. Это обстоятельство снижает качество связующего и плит на его основе. Далее для ускорения реакции отверждения в ФФ-смолы вводят танин, основу которого составляют природные ароматические соединения.



**Figure 3** GPC plot of two PF resins: (—) PF resin with a distinct high molecular weight portion; (---) PF resin with rather low molar masses. Column set: Merck HIBAR LiChroGel PS1 + PS4 + PS20 + PS400. Solvent and mobile phase: THF. Detection: UV-VIS, 254 and 280 nm, respectively. Concentration of samples: 1 mg/ml. Flow rate: 0.5 ml/min. (After Ref. 128.)

Рисунок 7 - Молекулярно-массовое распределение ФФ-смола

В РФ проводят работы по модификации ФФ-смола карданолом – алкилфенола природного происхождения. [27, 28] Такая модификация, как представляется, имеет ограниченные перспективы практического применения. Более перспективны работы по введению лигнина в состав связующего на основе ФФ-смола. В целях усиления свойств ФФ-смола предлагается также модификация их изоцианатами (ПМДИ). Эти связующие, безусловно, обеспечивают высокое качество плит, но связующее такого типа надо рассматривать как альтернативу собственно изоцианатам, а не модификацию ФФ-смола.

### Изоцианаты

Изоцианаты применяются в промышленности древесных плит уже не один десяток лет, хотя объем их производства существенно меньше, чем КФ-, МКФ- и ФФ-смола. Отметим достоинства и недостатки этого типа смола.

#### Достоинства:

- Высокая стабильность при хранении.
- Отсутствие формальдегида в плитах.
- Высокая реактивность.
- Высокая прочность.

- Устойчивость к влажности.
- Низкий расход связующего.

#### Недостатки:

Высокая цена, но компенсируется низким расходом, сокращением цикла прессования.

Высокая адгезия к любым поверхностям, в т.ч. к пресс-плитам. Это вынуждает использовать специальные прокладки и разделительные агенты, специальные типы изоцианатов или применять для наружных слоев связующее другого типа.

Более высокая степень защиты производственного персонала из-за токсичности и летучести компонентов.

В таблице 4 приведено сопоставление различных типов связующих, используемых для производства плит. Из таблицы видно, что ПМДИ имеет значительные преимущества по сравнению с другими типами смола. По сути, главный недостаток – высокая стоимость ПМДИ. Отсутствие производства изоцианатов в РФ создает условия для использования в производстве ОСП МКФ-смола, свойства которых можно варьировать в широком диапазоне. В качестве примера в табл. 5 приведены системы связующего и свойства ОСП.

Таблица 4 - Сравнительная оценка смола для ОСП

Тип смола	Необходимость катализатора	Скорость прессования	Влияние влажности и стружки	Водостойкость	формальдегид	Относительная цена
КФС	+	высокая	эффект	нет	Е1	1
МФС	+	средняя и высокая	эффект	да	низкий	3
ФФС	нет	средняя	эффект	да	низкий	2
ПМДИ	нет	высокая	нет	да	отсутствует	4-5

Таблица 5 - Система связующего и свойства ОСП

Тип смолы, %	Система 1	Система 2	Система 3	Система 4
Внутренний слой	МДИ,2	ФФ-смола, 6	МДИ, 4,5	МКФФ, 10
Наружный слой	ФФ-смола, 5	ФФ-смола, 7,5	МКФФ, 11	МКФФ, 11
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	640	655	650	667
Предел проч-ности при растяжении, МПа	0,35	0,44	0,61	0,69
Предел прочности при растяжении (после кипячения), МПа	0,03	0,033	0,24	0,21
Модуль упругости, МПа	32,8	29,9	29,0	29,7
Разбухание в воде за 24ч., %	10,9	16,2	10,5	11,1

Как видно из табл. 5 системы связующего 1 и 2 не обеспечивают требования стандарта EN-300 в полном объеме. Система 3 обеспечивает все требования, однако использование двух типов смол в производстве плит требует особенного внимания и не совсем привычно. Кроме этого при производстве плит толщиной 18 мм на этой системе заметно возрастает расход ПМДИ, что приводит к росту цены плиты. Использование МКФФ-смол с соответствующими каталитическими системами обеспечивает производство экономически более выгодных ОСП и отвечающих требований стандарта. Этот пример показывает, что использование МКФ-смол в перспективе потребует создания соответ-

ствующих каталитических систем.

### Альтернативные связующие

Анализ предлагаемых композиций начнем с модификаций известных смол. Весьма перспективной является комбинация КФ-смол и изоцианатов. Это можно видеть по результатам, приведенным в таблице 6 [29].

Таблица 6 - Свойства ДСтП, полученных на смеси КФ-смола/изоцианат

#### Properties of E0- type wheat straw Particleboards

Table3. The properties of particleboard with different composite adhesive

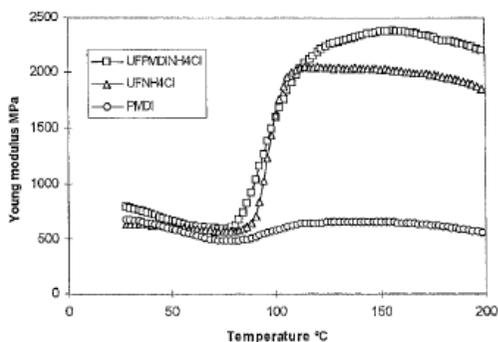
Adhesive	MOE (MPa)	MOR (MPa)	IB <sub>d</sub> (MPa)	IB <sub>w</sub> (MPa)	TS <sub>2h</sub> (%)	TS <sub>24h</sub> (%)	FF mg/100g
B <sub>0</sub>	3293	29.89	0.136	0.06	13.6	29.89	6.92
B <sub>1</sub>	4788	34.08	0.467	0.12	6.2	13.86	3.13
B <sub>2</sub>	3575	21.89	0.12	0.09	9.7	16.52	0.98
B <sub>3</sub>	4277	32.79	0.488	0.13	6.6	11.82	1.63

Note: B<sub>0</sub>: wheat straw particleboard were prepared with pure UF resin. B<sub>1</sub>: wheat straw particleboard were prepared with UF resin modified by 3% pMDI. B<sub>2</sub>: wheat straw particleboard were prepared with UF resin modified by 3% BPI. B<sub>3</sub>: wheat straw particleboard were prepared with UF resin modified by 3% pMDI and sodium bisophlate.

Как видно из таблицы, введение 3 % изоцианата, как собственно ПМДИ, так и его блокированного производного, повышает прочность при растяжении более чем в три раза. Разбухание по толщине снижается в два раза. Эмиссии формальдегида также снижается, хотя и не пропорционально [29]. Физико-химические процессы реакции сополиконденсации изоцианатов и формальдегидсодержащих смол интенсивно исследуются.

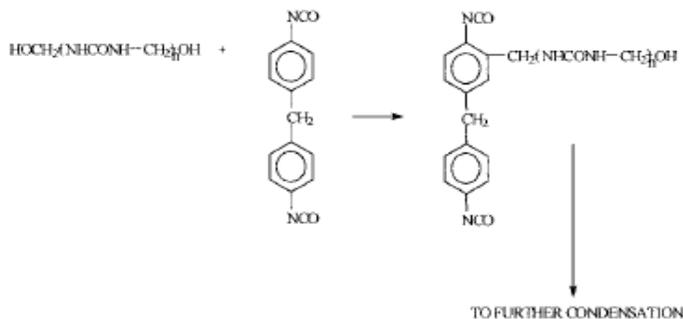
На рисунке 8 приведены результаты термомеханического анализа КФ-смолы, ПМДИ и их смеси в соотношении 70 : 30. Из рисунка видно, что смесь обеспечивает получение более прочной сетки, чем сетки образованные собственно ПМДИ и КФ-смолой. Полагают, что это вызвано реакциями соконденсации КФ-смолы и ПМДИ. Однако нет полной ясности, какие реакции преобладают. По данным <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопии сделан вывод, что уретановые группы образуются наряду с метиленовыми группами КФ-смолы. Кроме этого в кислой среде проходит реакция метилольной группы с ароматическим кольцом

ПМДИ. Именно эта реакция, по мнению авторов, обеспечивает дополнительный прирост прочности, рисунок 9 [30].



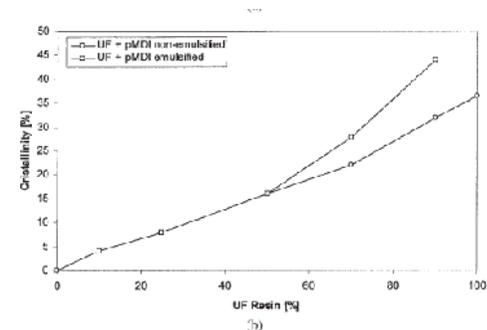
**Figure 1** Average curve of the variation in thermomechanical analysis (TMA) testing of the Young's modulus of a beech wood joint as a function of adhesive hardening due to increasing temperature and curing time when bonded with (○) pMDI alone; (△) UF+2% ammonium chloride and (□) 70% UF solids + 30% pMDI + 1.4% ammonium chloride (2% on UF resin solids).

Рисунок 8 - Термомеханический анализ полимеров. Изменение модуля упругости при отверждении смол. ○-ПМДИ, △ – КФ –смола+2 % NH<sub>4</sub>Cl и 70 % ПМДИ и 30 % КФ –смола + 1,4 % NH<sub>4</sub>Cl



**Scheme 1**

Рисунок 9 - Реакция соконденсации КФ-смолы и ПМДИ



**Figure 10** X-ray diffraction of isorelated UF/pMDI resin system. (a) X-ray diffractogram of reflections as a function of angle 2θ for the resin 70 : 30 UF : pMDI. (b) Variation of percentage crystallinity as a function of the percentage proportion of UF resin solids in the UF/pMDI system when using emulsified and nonemulsified pMDI.

Рисунок 10 - Влияние состава смеси КФ-смолы/ПМДИ на кристалличность отвержденного полимера.

○ - Неэмульсифицированный ПМДИ. □ - Эмульсифицированный ПМДИ

Полученные данные свидетельствуют, что эмульсифицированный ПМДИ меньше взаимодействует с КФ-смолой, так как смесь имеет более высокую степень кристалличности, рис. 10 [31]. На рис. 11 даны изображения отвержденных смесей и чистых смол. Из рисунка видно, отвержденная смесь представляет собой агрегацию больших коллоидных частиц сферической формы одной смолы, внутри которых находятся коллоидные частицы другой смолы. Верхняя смола изоцианат, а агрегаты внутри — КФ-смола, рис. 11 (с, д), т.е. высокомолекулярная КФ-смола мигрирует из воды вовнутрь капель изоцианатной смолы. Реакция отверждения проходит также внутри капель [31].

В случае МФ-смол наблюдается несколько иная картина. На рис. 12 показано изменение модуля упругости при изгибе как функция содержания МФ-смолы в системе МФ-смолы/ ПМДИ. МФ-смола имеет более высокую прочность после отверждения, чем ПМДИ. Термостойкость гибридных смол также выше, рис. 13 [32].

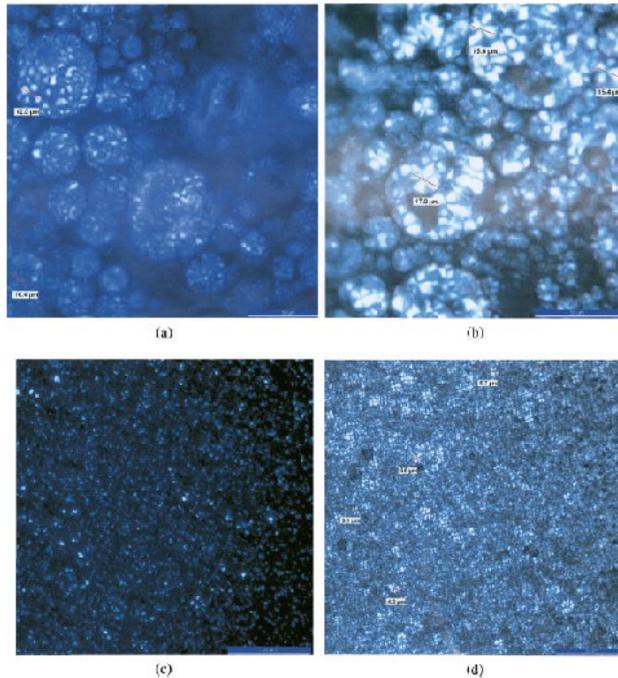


Figure 2 Polarized light optical microscopy of die-cured resins (a) UF/pMDI 70/30, (b) UF/pMDI 50/50, (c) UF/pMDI 100/0, UF alone control, (d) UF/pMDI 0/100, pMDI alone control. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at: www.interscience.wiley.com.]

Рисунок 11 - Изображение отвержденных смол

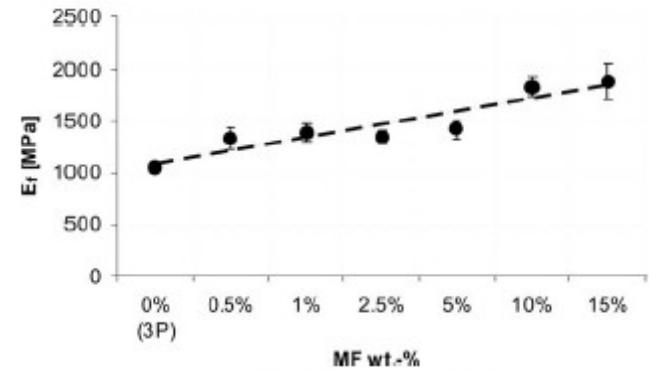


Figure 7 Changes in the flexural modulus as a function of the MF content for the 3P based systems.

Рисунок 12 - Изменение модуля упругости при изгибе как функция содержания МФ-смолы в системе МФ-смола/ПМДИ.

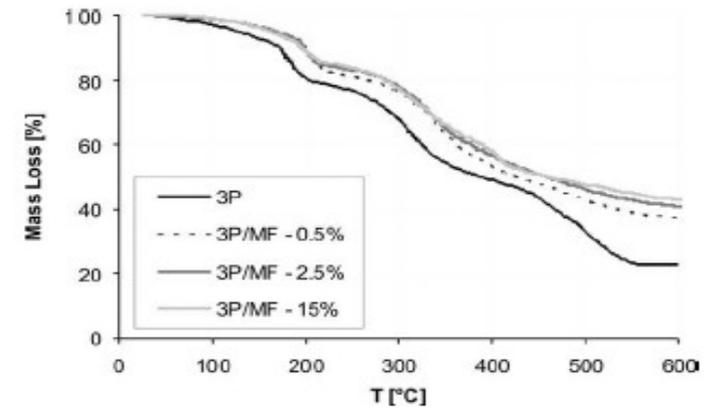


Figure 8 Mass loss vs.  $T$  for the 3P reference and 3P/MF hybrid resins.

Рисунок 13 - Потери массы гибридных смол

Таким образом, системы на основе МФ-смола/ПМДИ, судя по приведенным результатам, могут обеспечить получение самых прочных ОСП [32].

Сохраняются попытки использовать в качестве связующего собственно древесину. Например, предлагается использовать в качестве связующего жидкую древесину (ЖД), полученную в результате каталитического гидролиза, в смеси с МФ- и МКФ-смолами [33]. Введение ЖД приводит к существенному снижению реактивности связующего, рис. 14. Тем не менее, найдены условия прессования, которые позволили получить ДСтП требуемого качества, включая низкую эмиссию формальдегида.

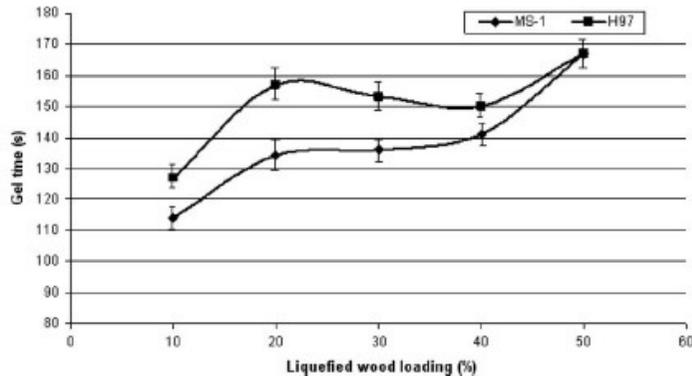


Fig. 4. Relationship between gel time and loading of liquefied spruce wood mixed with Meldur MS-1 and Meldur H-97.

Рисунок 14 - Влияние ЖД на реактивность связующего

В таблице 7. приведены свойства ДСтП полученных в лабораторных условиях с использованием в качестве связующего смесей жидкой древесины и МФ-смола (Meldur MS1) и МКФ-смола (Meldur H-97). Из таблицы видно, что возможна замена 50 % формальдегид-содержащих смол на жидкую древесину при сохранении требуемых свойств ДСтП [33]. Предлагается также вариант использования ЖД совместно с изоцианатами [34].

Таблица 7 - Свойства ДСтП на комбинированных связующих

Показатель	МФ-смола		МКФ-смола	
	0 % ЖД	50 % ЖД	0 % ЖД	50 % ЖД
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,69	0,68	0,67	0,67
Предел прочности при растяжении, МПа	0,42	0,40	0,49	0,43
Предел прочности при отрыве наружного слоя, МПа	0,9	1,0	0,9	1,0
Предел прочности при изгибе, МПа	17,5	15,9	18,4	16,5
Разбухание, %	12,4	14,6	10,7	12,9
Формальдегид, мг/100г плиты	7,1	5,7	5,9	3,6

#### Смола на основе других альдегидов

Проблема токсичности заставила обратить внимание на смолы, синтезированные с использованием не только формальдегида, но и других альдегидов. Следует отметить работы по использованию глиоксаля, для снижения токсичности КФ-смола [35]. Однако, получить терморезистивные смолы только на основе глиоксаля пока не удалось. Синтезированы трехкомпонентные смолы на основе карбамида, формальдегида и изобутиральдегида [36, 37] и пропионового альдегида [38, 39]. Так смола, на основе пропионового альдегида при мольном соотношении карбамид : формальдегид : пропиональ 1:1,3 : 0,4, оказалась сама по себе практически не пригодна для производства плит, но при добавлении такой смолы к обычным КФ-смолам, обеспечивается заметное снижение разбухания ДСтП, таблица 8.

Введение 5 % модифицированной смолы снижает разбухание почти в 2 раза после 2 ч выдержки и на 30 % после 24 ч выдержки в воде. Более того, такие плиты способны выдержать кратковременное кипячение в воде [39].

TABLE III  
Test Results of Wood Particleboard Bonded with a Commercial UF to Which Have Been Added Different Percentages (Solids on Solids) of UFPI Resin

	Density (kg/m <sup>3</sup> )	Swelling thickness (2 h in cold water, %)	Swelling thickness (24 h in cold water, %)	Swelling thickness (10 min in boiling water, %)	Dry IP strength (MPa)	IP strength after 6 min boiling (MPa)	IP strength after 10 min boiling (MPa)
UF 100%	710	75.1	29.3	73.0	0.95	0.07	0.0
UF 95% - UFPI 5%	710	15.65	23.7	59.7	0.81	0.14	0.08
UF 90% - UFPI 10%	721	18.69	23.6	47.9	0.92	0.16	0.05
UF 85% - UFPI 15%	718	18.31	21.1	44.3	0.57	0.13	0.05
UF 80% - UFPI 20%	717	11.65	22.1	51.3	0.78	0.17	0.09

Таблица 8 - Влияние модифицированной смолы на свойства ДСтП

На рис. 15 показан эффект введения глутарового альдегида в МКФ-смолу [40]. Прочность клеевого соединения, возрастает на 90 % при введении 9 % альдегида и это при том, что образец подвергся кипячению в воде в течение 15 мин.

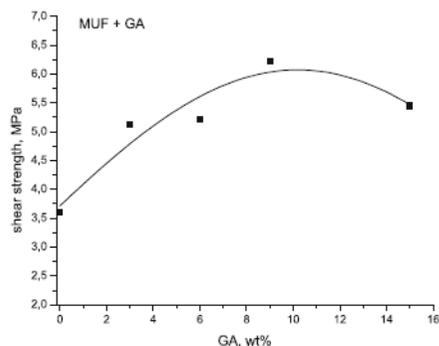


Fig. 1 Shear strength of MUF-GA adhesive system vs. GA fraction  
Abb. 1 Scherfestigkeit des MUF-GA Klebstoffsystems in Abhängigkeit vom GA-Anteil

Рисунок 15 - Влияние глутарового альдегида на прочность клеевого соединения

Логическим завершением работ по использованию новых альдегидов для получения смол можно считать отказ от формальдегида и использование других соединений. Одним из таких продуктов является

диметоксиэтаналь - производное глиоксаля, рис16 [41]. Это вещество является нетоксичным и нелетучим альдегидом.

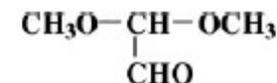


Рисунок 16 - Диметоксиэтаналь

Смолы синтезированные из меламина, карбамида и диметоксиэтаналя, как оказалось, имеют весьма низкую прочность. Однако, в комбинации с изоцианатами при их соотношении 80 % смола : 20 % изоцианат получены связующие обеспечивающие получение качественных плит, практически не содержащих формальдегид, табл. 9.

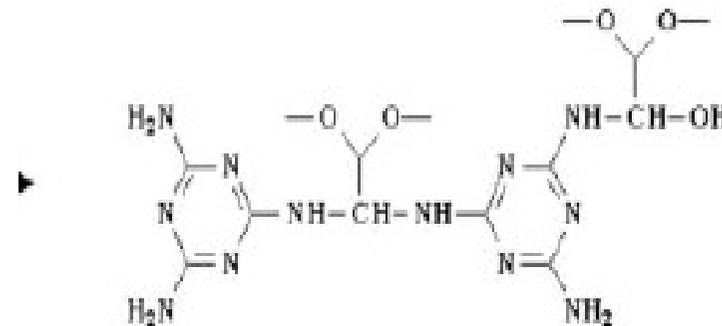


Рисунок 17 - Структура меламинодиметоксиэтанальной смолы

Таблица 9- Свойства ДСтП на комбинированных связующих

TABLE IV  
Influence of the Use of an Isocyanate on U-DME+Latex and M-DME+Latex Resins: Results

Sample number	Resin load (%)	Pressing time (min)	board density (kg/m <sup>3</sup> )	Internal bond (MPa)	Formaldehyde content <sup>U</sup> (mg/100 g)
5. M-DME+Latex	12	10	729	0.46	0.8
6. M-DME+Latex/Mondur	12	10	729	0.58	0.8
7. M-DME+Latex+pMDI	12	10	722	0.85	0.8
8. U-DME+Latex	12	10	696	0.70	0.8
9. U-DME+Latex/Mondur	12	10	701	0.41	0.8
10. U-DME+Latex+pMDI	12	10	716	0.66	0.8

Полученные результаты также показывают пути снижения стоимости связующих на базе изоцианатов.

### Эффект специальных добавок

КФ- и МКФ-смолы имеют большой краевой угол смачивания по сравнению с изоцианатами, что также снижает эффективность их применения. В этой связи ведутся работы направленные на снижения краевого угла смачивания введением различных веществ с одновременным повышением водостойкости плит. Так, например, ожидалось, что введение фторированных полиэфиров в КФ-смола, рис. 18, существенно снизит разбухание ДСтП на их основе [42]. Однако, результаты оказались значительно скромней. После двух часовой выдержки плиты, содержащие добавки имели примерно на 40 % разбухание ниже, чем контрольный образец, а после 24 ч эта разница сократилась.

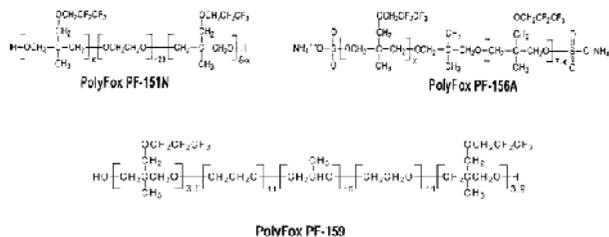


Figure 1 Structures of the polyfluorinated PolyFox polymers.

Рисунок 18 - Структура фторированных полиэфиров

В качестве новых эффективных модификаторов КФ-смол предлагают глицидиловые эфиры бутандиола, этиленгликоля, полиэтиленгликоля и триметилпропана [43]. Наилучший результат достигается при введении глицидиловых эфиров на кислой стадии синтеза КФ-смолы. Максимум прочностных характеристик наблюдается при введении (20 — 30) % эфиров от массы карбамида, при этом наблюдается снижение эмиссии формальдегида [43]. Наряду с новыми продуктами, для модификации смол, продолжают работы по использованию известных полимеров, таких, например, как поливинилацетат [44 — 46]. Интересно отметить работы направленные на модификацию in situ формальдегид-содержащих смол термопластами, то есть синтезированными в присутствии формальдегид-содержащих смол [47 — 49]. Так, модификация сополимерами акриламида и метилметакрилата КФ-смолы снизила равновесное водопоглощение с 16,3 % до 10,6 % [47]. Логическим продолжением таких модификаций можно считать отказ от традиционных КФ- и МКФ-смол и замена их новыми полимерами. Например, предлагаются терморезактивные связующие, которые представляют собой привитые блоксополимеры полиэтилена и малеинового ангидрида [50]. В ходе горячего прессования такой полимер реагирует с гидроксильными группами древесины, обеспечивая необходимую прочность фанеры.

Продолжаются работы по модификации терморезактивных смол наночастицами [51 — 56]. Известно, что введение минеральных частиц интенсифицирует производство ДСтП за счет улучшения теплопереноса в плите. В ряде случаев наблюдается снижение эмиссии формальдегида [51 — 56], повышение прочности клеевых соединений как на КФ-смолах [51 — 53], так и на МКФ-смолах [54], термостойкость полимера повышается [55]. Так, например, введение 3 % наночастиц SiO<sub>2</sub> (d<sub>ср</sub>=12 нм, плотность 0,37 г/м<sup>3</sup>, поверхность 200 м<sup>2</sup>/г) повышает свойства ОСП и снижает выделение формальдегида. Дальнейшее увеличение с 3 % до 5 % снижает физико-механические свойства, а количество выделяющегося формальдегида увеличивается [56].

### Снижение токсичности древесных плит

Использование чистых изоцианатов для производства ОСП снимает проблему токсичности, однако, на практике для наружных

слоев используют смолы, содержащие формальдегид. А раз так, то остаются актуальными методы снижения эмиссии формальдегида из плит. Весьма популярным методом является использование акцепторов формальдегида самой разнообразной химической природы, среди которых следует отметить аминсоединения. [57 — 60]. Однако, обращают на себя внимание работы по модификации КФ- и МКФ-смол акцепторами природного происхождения [61 — 73]. В их числе соевые протеины [61, 62], крахмал [63 — 65, 72], пшеничная мука [66 — 68], казеин [69], кератин [70], ореховая скорлупа [71], танин, пшеничная и рисовая мука, древесный уголь [73]. Применение этих веществ основано на потенциальных возможностях химических реакций этих веществ с формальдегидом и/или адсорбции его. Эффективность введения 5 % акцепторов на эмиссию формальдегида показана на рисунке 19 [73].

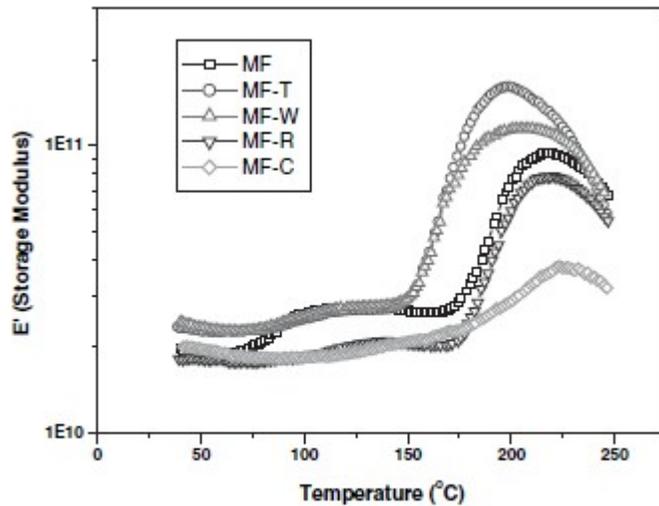


Figure 9. Storage modulus ( $E'$ ) of MF resin with various bio-scavengers at a heating rate of  $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Рисунок 19 - Влияние биоакцепторов на эмиссию формальдегида. MF-, MF-R, MF-T, MF-W, MF-C: исходная МФ-смола, смолы с акцепторами: рисовая мука, танин, пшеничная мука и уголь соответственно

Как видно из рисунка все использованные продукты снижают выделение формальдегида. Наибольший эффект достигается при введении окисленного древесного угля, что, по мнению авторов, связано с

его структурой, имеющего многочисленные мелкие поры, которые обеспечивают адсорбцию формальдегида. Эффект остальных акцепторов основан на взаимодействии метилольных групп МФ-смолы с гидроксильными группами углеводов и танина [73].

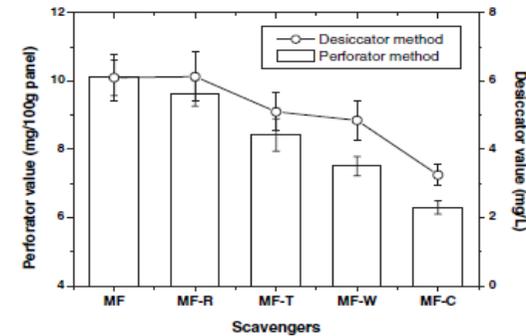


Figure 2. Formaldehyde emission evaluated by desiccator and perforator method of MF resin with various bio-scavengers.

Рисунок 20 - Влияние биоакцепторов на модуль упругости

Надо отметить, что введение биоакцепторов изменяет и прочность отвержденных сеток, из рисунка 20, видно, что танин приводит к получению самой прочной сетки, а минимальное значение дает древесный уголь.

На повестке дня не только проблема снижения выделения формальдегида из древесных плит. Задача ставится более широко, а именно, снижение общего количества летучих органических соединений (TVOC), в их числе ацетальдегид, ацетон, пропиональ, бензальдегид и др. Для снижения общего количества летучих продуктов предлагается использовать комбинированные связующие, например, в смеси с ПВА [74]. На рис. 21 показано как снижается величина TVOC в зависимости от типа связующего. Из рисунка видно, что введение ПВА снижает количество летучих продуктов.

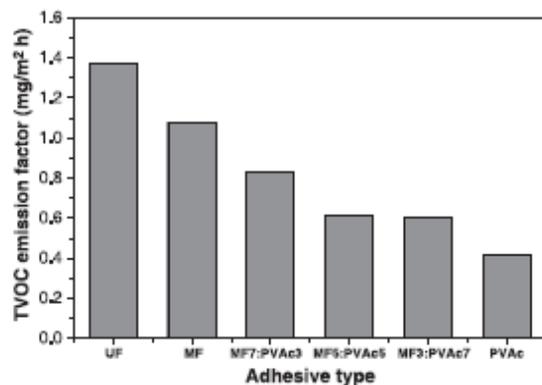


Fig. 11 Total volatile organic compounds result from the FLEEC detected by GC/MS analysis

Рисунок 21 - Количество летучих продуктов как функция состава связующего

#### Выводы:

1. Успехи в создании низкотоксичных КФ-смол очевидны. В комбинации с акцепторами можно считать, что проблема получения низкотоксичных плит решена.

2. Получение водостойких плит решается путем использования изоцианатов, ФФ- и МКФ-смол. При этом, учитывая что в РФ производство изоцианатов отсутствует, будут востребованы именно МКФ-смолы.

3. Существующий на сегодняшний день марочный ассортимент МКФ-смол следует рассматривать как стартовый. Предстоят работы, как по совершенствованию этих смол, так и по разработке комплексных отвердителей для них.

4. Несмотря на интенсивный поиск альтернативных связующих их широкое практическое применение дело не близкого будущего.

#### Список литературы:

1. Шалашов А.П., Стрелков В.П., Поблагуева Т.М. Древесные плиты: Теория и практика. 16-я Международная научно – практическая конференция 20-21 марта 2013г. с. 3-9.0 - СПб., 2013.

2. Стрелков В.П. // Химия и бизнес, №127, март 2013, с. 28-30.  
3. Ferg E.E. et al. J. Appl. Sci., Vol. 50, 907-915. - 1993.  
4. Pizzi A. et al. Holzforschung, Vol. 48, 3, 254-261.- 199).  
5. Pizzi A. et al. J. Appl. Polymer Sci., Vol. 71, 1703-1709 - 1998.  
6. Kim M.G. J. Polym. Sci., Part A., Polym. Chem. Vol. 37, 995-1007. -1999.  
7. Soulard C. et al. J. Appl. Polymer Sci., Vol. 72, 277-289.- 1999.  
8. Kim M.G. et al. J. Appl. Polymer Sci., Vol. 82, 1155-1169. - 2001.  
9. Kim M.G. et al. J. Appl. Polymer Sci., Vol. 89, 1896-1917. - 2003.  
10. Pizzi A. et al. J. Appl. Polymer Sci., Vol. 89, 284-286. - 2003.  
11. No B.Y. et al. J. Appl. Polymer Sci., Vol. 93, 2559-2569. - 2004.  
12. No B.Y. et al. J. Appl. Polymer Sci., Vol. 97, 377-389. -2005.  
13. Park B.D. et al. J. Appl. Polymer Sci., Vol. 100, 422-427. - 2006.  
14. Park B.D. et al. J. Appl. Polymer Sci., Vol. 101, 1787-1792. - 2006.  
15. Park B.D. et al. J. Appl. Polymer Sci., Vol. 108. 2045-2051. - 2008.  
16. Ferra J.M.M. et al. J. Appl. Polymer Sci., Vol. 123, 1764-1772. - 2012.  
17. Paiva N.T. et al. J. Appl. Polymer Sci., Vol. 124, 2311-2317. - 2012.  
18. Panangama L.A. and Pizzi A. J. Appl. Polymer Sci., Vol. 59, 2055-2068. - 1996.  
19. Mercer A.T. and Pizzi A. J. Appl. Polymer Sci., Vol.61, 1687-1695. - 1996.  
20. Mercer A.T. and Pizzi A. J. Appl. Polymer Sci., Vol. 61, 1697-1702. – 1996.  
21. Романов Н.М. Состояние и перспективы развития производства древесных плит. Научно-практический семинар 15-16 марта 2000 г., с. 65-67. – Балабаново, 2000.  
22. Романов Н.М. Состояние и перспективы развития производства древесных плит. Международная научно-практическая конференция 15-16 марта 2006 г., с.76-86. –Балабаново, 2006.  
23. Haiyan Tan, Yanhua Zhang. Advanced Materials Research, Vol. 129-131, 448-452. - 2010.  
24. No B.Y. et al. J. Appl. Polymer Sci., Vol.106, 4148-4156. - 2007.  
25. Lei H. et al. J. Appl. Polymer Sci., Vol.100, 4842-4855. - 2006.  
26. Dunky M. Adhesive in wood industry. Handbook of adhesive

technology, second edition. 2003.

27. Шишлов О.Ф. и др. Древесные плиты: Теория и практика. 12-я Международная научно – практическая конференция 18-19 марта 2009г. с. 54-62. - СПб., 2009.

28. Балашкина А.Ю., Глухих В.В., Шишлов О.Ф., Баулина Н.С. Состояние и перспективы развития производства древесных плит. 15 –я Международная научно-практическая конференция. 21-22 марта 2012 г , с. 69-73. - Балабаново, 2012.

29. Yanhua Zhang. *Advanced Materials Research*, Vol. 181-182, 406-409 - 2011.

30. Simon S. et al. *J. Appl. Polymer Sci.*, Vol. 86, 3681-3688. - 2002.

31. Wieland S. et al. *J. Appl. Polymer Sci.*, Vol.104, 2633-2636. - 2007.

32. Nuria Castella et al. *J. Appl. Polymer Sci.*, Vol.119, 7-14. - 2011.

33. Matjaz Kunaver et al. *Bioresource Technology*, 101, 1361-1368. 2010.

34. Wei Y. et al. *J. Appl. Polymer Sci.*, Vol.92, 351-356. - 2004.

35. Мальков В.С., Князева С.Л., Князев А.С. Состояние и перспективы развития производства древесных плит. 15 –я Международная научно-практическая конференция. 21-22 марта 2012 г , с. 141-147. - Балабаново, 2012.

36. Li H. et al. *Progr. Org. Coat.* 66, 167-172. - 2009.

37. Yi-fu Zhang et al. *J. Coat. Technol. Res.*, 6 (3), 337-344. – 2009.

38. Mansouri H.R., Pizzi A. *J. Appl. Polymer Sci.*, Vol. 102, 5131-5136. - 2006.

39. Osemeahon S.A. and Basminas J.T. *Int. J. Physical Sci.* Vol. 2(7), 169-177. - 2007.

40. Maminski M.L. et al. *Holz. Roh Werkst.* DOI 10.1007/s00107-006-0149-1. - 2006.

41. Despres A. et al. *J. Appl. Polymer Sci.*, Vol. 110, 3908-3916. - 2008.

42. Mansouri H.R. *J. Appl. Polymer Sci.*, Vol. 106, 1683-1688. - 2007.

43. Ye J. et al. *J. Appl. Polymer Sci.* 2013 .DOI:10.1002/APP.38628.

44. Kim S. et.al. *Intern. J. Adhesion and Adhesives*, 25, 456-461. - 2005.

45. Kim S. et al. *Makromolecular Materials and Engineering* 291, 1027-1034. - 2006.

46. Cui Hui-wang et. al. *Wood Sci. Technol.* 47, 105-119. - 2013.

47. Kim J.W. et.al. *J. Appl. Polymer Sci.*, Vol. 101, 4222-4229. - 2006.

48. Amazio P. et. al. *J. Appl. Polymer Sci.*, Vol. 122, 2779-2788. - 2011.

49. Taha A.A. et. al. *J. Appl. Polymer Sci.*, Vol.126, 1822-1829. - 2012.

50. Tang L. et. al. *Intern. J. Adhesion and Adhesives*, 31, 507-512. - 2011.

51. Леонович А.А., Коврижных Л.П. Древесные плиты: Теория и практика. Четвертый научно – практический семинар 21-22 марта 2001г. с. 42-44. – СПб., 2001.

52. Леонович А.А. и др. // *Прикладная химии*, 2002, т.75, вып.8, с. 1363-1365.

53. Леонович А.А. *Технология древесных плит: прогрессивные решения.* – М.: Химиздат, 2005. - 106 с.

54. Cai X. et. al. *Composites: Part A*, 604-611. - 2010.

55. Samarzija-Jovanovic S. et. al. *J. Ther. Anal. Calorim.*, 104, 1159-1166. - 2011.

56. Salari A. et al. *Industrial Crops and Products* , 42, 1-9. - 2013.

57. Ebewele O. R. et. al. *J. Appl. Polymer Sci.*, Vol.47, 2997-3012. - 1991.

58. Ebewele O. R. et. al. *J. Appl. Polymer Sci.*, Vol.43, 1483-1490. - 1991.

59. Barminas J.T., Osemeahon S.A. *J. Appl. Polymer Sci.*, Vol. 116, 645-653. - 2010.

60. Boran S. et. al. *Intern. J. Adhesion and Adhesives*, 31, 674-678. - 2011.

61. Lorenz L.F. et al. *Forest Prod. J.*, Vol. 49, 3, 73-78. - (1999).

62. Gao Q. et. al. *J. Appl. Polymer Sci.*, Vol.125, 3676-3681 2012.

63. Романов Н.М., Медведева Л.В., Хуршудов В.А. Древесные плиты: Теория и практика. Четвертый научно – практический семинар 21-22 марта 2001 г. с. 68-69. - СПб., 2001.

64. Васильев В.В. и др. Древесные плиты: Теория и практика. 12 – я Международная научно-практическая конференция 18-18 марта 2009 г. - СПб., 2009.

65. Derkyi N.S.A. et. al. *Ghana Journal of Forestry*, Vol. 23-24, 25-34. - 2008.

66. El-Wakil N.A. et. al. *J. Appl. Polymer Sci.*, Vol.106, 3592-3599.

- 2007.
- 67. Ding R. et. al. . Intern. J. Adhesion and Adhesives, 41, 1-5. - 2013.
- 68. Scheyer L.E. et. al. Starch/Stärke ,52,420-422. - 2000.
- 69. Raval D.K. et. al. Polymer plastics technology and Engineering, 45, 293-299. - 2006.
- 70. Jiuyin P. et. al. Advanced Materials Research, Vol. 113-114, 1787-1791. - 2010.
- 71. Guru M. et. al. Fire Mater., 33, 413-419. - 2009.
- 72. Kohlmayr M. et. al. J. Appl. Polymer Sci., Vol.124, 4416-4423. - 2012.
- 73. Kim S. et. al. Macromolecular Materials and Engineering, 291, 1027-1034. - 2006.
- 74. Kim S. et al. Indoor Air. 17, 404-415. - 2007.

**УДК 674.817-41/815-41**

Состояние и перспективы развития производства древесных плит:  
Сборник докладов 17-ой международной научно-практической  
конференции 19-20 марта 2014 г./Под ред. В.П. Стрелкова. – Балабаново,  
2014. – 219 с.

**СОДЕРЖАНИЕ**

	Стр.
<b>Шалашов А.П., Стрелков В.П.</b> Перспективы развития производства древесных плит. Проблемы обеспечения лесопромышленного комплекса формальдегидосодержащими смолами.....	3
<b>Пучков В.В., Щедро Д.А.</b> Задачи проектной организации при создании производства древесных плит на базе импортного оборудования.....	18
<b>Щедро Д.А., Усов В.В.</b> Потребительские свойства древесных плит и их отражение в технических условиях на древесные плиты с ориентированной стружкой, выпускаемые ООО ДОК «Калевала».....	26
<b>Нумеров О.Н.</b> Пять проблем мебельной отрасли.....	36
<b>Васильев В.В., Сейдех Захра Хосейни</b> Оценка впитываемости жидкости поверхностью древесностружечных плит..	39
<b>Леонович А.А., Шелюмов А.В.</b> Использование амидофосфата для получения огнезащитного ДБСП.....	47
<b>Бардонов В.А., Бардонов И.В.</b> Система менеджмента качества испытательной лаборатории по требованиям ГОСТ ISO 17025 и критериям Минэкономразвития России...	57
<b>Бардонов В.А.</b> Задачи поставщиков древесных плит и фанеры по обеспечению требований ТР ТС 025/2012 о безопасности мебели.....	64
<b>Бардонов В.А., Иванов Б.К.</b> Об особенностях проведения испытаний древесных материалов камерным методом в соответствии с новой редакцией стандарта.....	73
<b>Васильев В.В., Багаев А.А., Петухов Н.И.</b> Организация производства теплоизоляционного материала на основе древесного волокна.....	77
<b>Елхова Н.В.</b> Выработка опытной партии древесностружечных плит с содержанием формальдегида 4 мг/100 г плиты по перфораторному методу.....	84
<b>Гамова И.А., Каменков С.Д.</b> Термопласты и древесина....	89
<b>Войтова Т.Н., Леонович А.А.</b> Сравнительный анализ амидофосфата ЛШ и карбамида как акцепторов формальдегида.....	95
<b>Дождиков С.А., Шишлов О.Ф., Глухих В.В.</b> Изучение влияния полиуретановой системы «Резикард» на водостойкость и токсичность древесностружечных плит.....	101
<b>Иванов Б.К.</b> Методики фруориметрического анализа выделения формальдегида и фенола камерным методом...	106
<b>Захаров С.С., Леонович А.А.</b> Гидролизный лигнин как сырьевой ресурс древесноплитного производства.....	113
<b>Ильиничев А.И.</b> Использование отходов целлюлозно-бумажного производства (ЦБП) в качестве эмульгаторов парафиновой эмульсии.....	120
<b>Матвеев К.С., Грошев И.М., Ковальчук Е.А.</b> Плиты композиционные из отходов производства.....	127

<b>Грошев И.М., Дойлин Ю.В., Ковчур А.С., Климентьев А.Л.</b> Коэффициенты пересчёта физических объёмов плит-ных материалов в условные.....	132
<b>Афанасьев С.В., Балакин В.М., Акимов Д.С.</b> Амино- альдегидные олигомеры как сырьё для антипиренов.....	136
<b>Афанасьев С.В., Рощенко О.С., Писклова О.П.</b> Монито- ринг содержания формальдегида в городах РФ.....	145
<b>Афанасьев С.В., Рощенко О.С., Афанасьев А.С.</b> Промыш-ленные способы очистки газовых выбросов.....	153
<b>Васичев А.Г.</b> Производство древесных плит с исполь- зованием современных контрольно-измерительных приборов и установок фирмы «ГРЕКОН».....	161
<b>Дорогобед П.А., Фефелов П.А., Кривошеин С.А.</b> Произ- водство смол и клеевых составов для производства фанеры, ДВП, ДСП, OSB на установках ОАО «ЗАВКОМ».....	172
<b>Григорян М.Б.</b> Компьютерное моделирование технологи- ческих процессов.....	179
<b>Романов Н.М.</b> Современные связующие для производства древесных плит. Состояние и тенденции.....	183