

ОБЗОР СОВРЕМЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО СНИЖЕНИЮ ТОКСИЧНОСТИ ДРЕВЕСНО-КЛЕЕНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ключевые слова: клееный материал, фанера, древесно-стружечная плита, смола, модифицирующие добавки, формальдегид, токсичность, класс эмиссии, термомодифицирование.

В работе приведены современные исследования по снижению токсичности древесно-клееных материалов. Представлены результаты экспериментальных исследований сотрудников КНИТУ по созданию водостойкой фанеры с низким классом эмиссии из термомодифицированного шпона.

Keywords: laminated material, plywood, wood particle board, resins, modifying agents, formaldehyde, toxicity, emission class, thermomodification.

The paper presents current research aimed at reducing the toxicity of wood-laminated materials. Results of experimental researches of employees of the KNRTU on creation of water-resistant plywood with a low class of emission of thermally modified wood.

Введение

Древесно-клееные материалы находят широкое применение в строительстве. Из них производят бытовую мебель почти всех видов (шкафы, тумбы, кровати, столы) и специальную мебель для учреждений образования [1-3].

Одним из перспективных древесно-клееных материалов является фанера. При небольшой толщине она обладает высокой гибкостью и прочностью [4]. Однако, фанера имеет и отрицательные стороны, такие как высокая гигроскопичность, формоизменяемость при использовании в среде высокой влажности. Для устранения недостатков фанеры используют различные модифицирующие добавки. А для производства фанеры повышенной водостойкости в России применяются фенолоформальдегидные смолы (ФФС). Однако эти смолы токсичны и фанера на их основе согласно государственным стандартам запрещена к использованию внутри помещений [5, 6].

Также одним из популярных материалов, востребованных в области машиностроения, строительства, производстве мебели является древесно-стружечные плиты (ДСП) [7].

Древесностружечные плиты являются наиболее традиционным и универсальным материалом, который используется при производстве различных видов мебели. Благодаря применению новых смол и современных технологий плиты ДСП отличаются высокими физико-механическими показателями. Одним из преимуществ ДСП по сравнению с другими пиломатериалами являются их одинаковый физико-механические характеристики в различных направлениях по пластине, сравнительно небольшие линейные изменения в условиях переменной влажности [8, 9].

В настоящее время основные проблемы совершенствования технологии производства древесно-клееных материалов связаны с повышением экологической безопасности процессов, снижением токсичности продукции, ее энерго- и материалоемкости. В связи с ужесточением экологических ограничений по использованию древесных композитов во всех областях их применения актуальны работы по созданию новых

высококачественных и экологически более безопасных смол и клееных материалов на их основе.

Таким образом, создание новых специальных видов малотоксичных клееных материалов является одной из главных задач деревообрабатывающей и строительной области [4, 10, 11].

Основная часть

В настоящее время к санитарной характеристике древесных плит предъявляются все более жесткие требования.

Одним из самых существенных показателей древесно-клееной продукции является класс эмиссии свободного формальдегида. Для того чтобы отнести плиту к классу эмиссии E1 или E2, необходимо определить содержание формальдегида в продукции [4, 12]. Определение содержания свободного формальдегида полученных клееных материалов проводится согласно ГОСТ 27678-88, который распространяется не только на древесностружечные плиты, но и на фанеру и устанавливает перфораторный метод определения данного показателя [13]. Также существует метод газового анализа [14].

В соответствии с ГОСТ 10632-2007 содержание вредных химических веществ, выделяемых плитами в производственных помещениях, не должно превышать ПДК для воздуха рабочей зоны производственных помещений равной 0,3 мг/м³, а содержание вредных химических веществ, выделяемых плитами в условиях эксплуатации, не должно превышать 0,003 мг/м³.

Одной из современных направлений решения снижения токсичности плитных материалов, например, фанеры, состоит в применении для склеивания шпона смол на основе меламина. Основной сдерживающий фактор при этом - более высокая стоимость меламина в сравнении с фенолом. Кроме того, отвержденный клеевой слой меламиновых клеев более жесткий, чем фенольных. Последнее не может не сказаться на долговечности конструкций из фанеры, особенно в строительстве. Поэтому разработки новых технологических решений по склеиванию фанеры были проведены с учётом необходимости удовле-

творения современных требований к качеству продукции и её экономичности.

Введением в КФС модифицирующих добавок, например, меламина или многоатомных спиртов значительно снижается величина относительного массового содержания свободного формальдегида в клееных материалах [8].

В работе [8] исследована технология получения низкотоксичной КФС для производства древесностружечной плиты (ДСП), соответствующих новым стандартам. Исследователями проведен комплекс работ по синтезу образцов модифицированной КФС освоенным промышленностью периодическим способом и изготовлению ДСП на их основе. В качестве модификатора использовали жидкую добавку марки МД-218У, синтезированную на основе гликолей, альдегидов и производных аммиака.

По решению проблемы уменьшения токсичности компонентов смол, фанерной продукции и проблемы снижения расхода энергии на ее производство относятся работы, представленные ООО «ЦНИИФ» и Санкт-Петербургской государственной лесотехнической академии [9]. Данные работы состояли в создании смол новых видов, клеев на их основе, разработке на этой базе режимов склеивания шпона.

Современное направление решения обозначенной проблемы состоит в применении для склеивания шпона смол на основе меламина [5, 15]. Но меламин является дорогим химическим веществом по сравнению с фенолом.

Разработки новых технологических решений по склеиванию фанеры были проведены с учетом необходимости удовлетворения современных требований к качеству продукции и ее экономичности. Была исследована возможность уменьшения токсичности продукции. На этом основании разработан состав быстротверждающегося клея на основе ФФС марки СФЖ-3013 модифицированного путем введения в него смолы ЦНИИФ СКМФ и ряда ускорителей реакции отверждения (параформа, резорцина и комбинированного отвердителя КО-02) [5].

Для производства фанеры созданы различные КФС марок такие как: КФ-НП, КФ-МТ-15, КФС-1, КФ-02, КФ-53Д, КФ-А и др. [6-15]. Мольная пропорция карбамида к формальдегиду в представленных марках смол состоит в диапазоне от 1:1,2 до 1:1,11 при этом фанера получается классом Е2, а для отдельных марок Е1.

В работе [13] для создания и производства композиционных материалов класса эмиссии Е1 получены смолы специальных марок КФ-МТ-15-КП и КФ-114-63.

На предприятии «Акрон» синтезирована КФС серии КФ-ЕС с максимальным содержанием свободного формальдегида 0,1 %, которое позволяет получить фанеру классом Е1, а также снизить затраты на связующее [9].

В работах [6, 9] исследованы смолы марки КФ-ЕС (Ф), использование, которых приводит к прочному соединению клеевого шва (до 15МПа).

Для увеличения экологической безопасности фанерной плиты применяют низкомолекулярные КФС. Таким образом, российские предприятия переходят на выпуск низкомолекулярных карбаминоформальдегид-

ных смол (соотношение карбамид и формальдегид 1:1,2). Если снизить содержание мольного соотношения до 1:1,1 и 1:1,0, то можно получить продукт классом Е1, но срок хранения этой смолы составляет всего 2-3 недели [11].

Проведенные исследования зарубежными учеными по применению КФС с низким мольным соотношением при производстве фанерных плит показали, что данная смола имеет недостатки [9]:

- незначительный срок хранения;
- сложно транспортировать;
- низкая реакционная способность;
- повышает набухание древесного сырья;
- уменьшает прочность клеевого шва.

В настоящее время на предприятиях страны в качестве модифицирующих добавок к смоле применяют акцепторы [15]. Использование этих добавок при производстве фанеры приводит к снижению токсичности готового материала, но при этом снижается прочность изделия.

В лаборатории «ВНИИДрев» был создан новейший тип акцептора и использования его в фанерном производстве можно получить фанеру классом Е1 при сохранении механических характеристик изделия [8].

Для повышения экологической безопасности фанерной продукции в исследованиях [4, 14] разработан способ, где в качестве специальных добавок для смол марок СФЖ-3013 применяются алюмосиликаты.

Модифицированные алюмосиликаты целесообразно добавлять в периоде приготовления связующего в начале процесса прессования, при этом оптимальное соотношение 10 % от массы формальдегидной смолы 0,22 %. Было установлено, что при добавлении модифицирующего вещества в количестве 10-12 % экологичность фанеры повышается на 24-28 % [9].

Сотрудниками каф. АрД КНИТУ была разработана технология создания водостойкой фанеры с низким испусканием токсичных летучих компонентов из термомодифицированного шпона [3, 12, 16, 17]. Для склеивания листов термомодифицированного шпона при получении образцов фанеры использовались различные клеи горячего отверждения на основе фенолоформальдегидной смолы и на основе карбаминоформальдегидной смолы.

Выбор представленных смол связан с тем, что:

- фенолоформальдегидные смолы марки СФЖ-3014 широко применяются в качестве связующего при производстве фанеры повышенной водостойкости;

- карбаминоформальдегидные смолы марки КФМТ-15 являются наиболее распространенными в деревообрабатывающей промышленности и имеют ряд преимуществ – это высокая скорость отверждения, низкая стоимость клеев, высокая прочность клеевого шва, слабый запах и бесцветность клея;

К недостаткам клеев на основе фенолоформальдегидных смол следует отнести высокую токсичность, малую скорость отверждения [10].

Карбаминоформальдегидные смолы имеет ограниченную водостойкость, усадку клея и плохое зазорозаполнение. Для повышения эластичности

клеевого шва, а также водо- и теплостойкости смолы, применялись модифицирующие специальные добавки – каучук (теплостойкость и эластичность клеевого шва), латекс и меламин (водо- и теплостойкость) [15].

Для проведения эксперимента использовали образцы фанеры толщиной 10 мм, форматом 25x25 мм.

Определение содержания свободного формальдегида полученных клееных материалов проводили согласно ГОСТ [7].

Сущность перфораторного метода заключается в экстракции формальдегида кипящим толуолом, поглощении его дистиллированной водой и обратном иодометрическом титровании [13, 18].

После проведения данного исследования установлено, что содержание формальдегида составляет:

- для фанеры общего назначения марки ФК (изготовленная из не модифицированного шпона) 11 мг на 100 г фанеры;

- для влагостойкой фанеры марки ФСФ – 22 мг на 100 г фанеры;

- для фанеры, изготовленной из термообработанного шпона – 12 мг на 100 г фанеры. Полученные экспериментальные значения представлены в табл. 1.

Таблица 1 - Содержание формальдегида

Наименование показателя	Водостойкая фанера марки ФСФ	Фанера изготовленная из ТМ шпона
Содержание формальдегида На 100 г. абс. Сух. массы фанеры, мг	22	12

Из таблицы 1 видно, что фанера, изготовленная из термомодифицированного шпона, соответствует по классу эмиссии свободного формальдегида фанере общего назначения, а по водопоглощению - влагостойкой фанере марки ФСФ. Таким образом, можно утверждать, что фанера, изготовленная из термомодифицированного шпона, является влагостойкой, но при этом может использоваться внутри помещения, что недопустимо для фанеры ФСФ согласно ГОСТ 3916.1-96.

Заключение

Таким образом, приведенными исследованиями установлено, что выделение свободного формальдегида из древесно-клееных материалов в основном зависит от свойства применяемой смолы, а также от условий, при которых она отвердевает в периоде склеивания.

Литература

- Хасаншин, Р.Р. Термическая обработка древесного наполнителя в производстве композиционных материалов / Р.Р. Хасаншин, Р.Р. Сафин, В.А. Лашков // Вестник Казан. технол. ун-та. - 2011. - № 20. - С. 150-154.
- Хасаншин, Р.Р. Новые подходы к совершенствованию вакуумно-конвективных технологий сушки древесины / Р.Р. Хасаншин, Р.Р. Сафин, П.А. Кайнов // Деревообрабатывающая промышленность. М. - 2005. - № 5. - С. 16-18.
- Хасаншин, Р.Р. Повышение эксплуатационных характеристик клееных материалов, созданных на основе термообработанного шпона / Р.Р. Хасаншин, Р.Р. Зиятдинов // Вестник Казан. технол. ун-та. - 2013. - № 13. - С. 87-89.
- Сафин, Р.Р. Разработка технологии создания влагостойкой фанеры / Р.Р. Сафин, Р.Р. Хасаншин, Р.Р. Зиятдинов и [др.] // Вестник Казан. технол. ун-та. - 2012. - № 20. - С. 64-65.
- Кондратьев, В.П. Синтетические клеи для древесных материалов / В.П. Кондратьев, В.И. Кондрашенко. – СПб: Научный мир, 2004. – 518 с.
- РДЗ-2000. Производство фанеры. Руководящее технико-технологические материалы / ЦНИИФ. СПб., 2000. 202 с.
- Высоцкий, А.В. О получении экологически чистых смол и клеев на их основе с использованием алюмосиликатов в производстве фанеры, ДВП, ДСП / А.В. Высоцкий // Сборник докладов международной конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы окружающей среды» - Томск, 1995. – С. 39-41.
- Доронин, Ю.Г. Карбамидоформальдегидные смолы для производства малотоксичных древесностружечных плит: обзор, информ. / Ю.Г. Доронин, В.П. Кондратьев. М. : ВНИПИЭИлеспром, 1987. - 36 с.
- Кондратьев, В.П. Водостойкие клеи в деревообработке / В.П. Кондратьев, Ю.Г. Доронин. – М.: Лесная промышленность, 1988. – 211 с.
- Хотилевич, П. А. Снижение выделения формальдегида из карбамидоформальдегидного связующего и древесных плит на его основе / П.А. Хотилевич А.А.Эльберт // Деревообрабатывающая промышленность -1994.- №5. -с. 12-14.
- Мальков, В.С. Снижение токсичности древесных композиционных материалов / В.С/ Мальков, А.А. Вольнец, А.С. Князев // Деревообрабатывающая промышленность.– 2009.– № 6.– С. 11-16.
- Хасаншин, Р.Р. Экспериментальные исследования динамики избыточного давления внутри древесины при ее термическом модифицировании / Р.Р. Хасаншин // Вестник Казанского государственного технологического университета. Казань. - 2013. - № 14. - С. 116-117.
- Лавлинская, О.В. Разработка клеевых композиций для производства фанеры пониженной токсичности: автореф. дис. ... канд. техн. наук / О.В. Лавлинская. Воронеж, 2004. – 16 с.
- Сафин, Р.Р. Термомодифицирование древесины в среде топочных газов / Р.Р. Сафин, Р.Р. Хасаншин, Е.Ю. Разумов, Н.А. Оладышкина // Вестник Московского госуд. ун-та леса – Лесной вестник. - 2010. - № 4. - С. 95-98.
- Кондратьев, В.П. Карбамидомеламиноформальдегидная смола ЦНИИФ СКМФ для производства экологически чистой водостойкой фанеры / В.П. Кондратьев, А.Б. Чубов, Е.Г. Соколова // Деревообрабатывающая промышленность.– 2011.– №1.– С. 6-12.
- Хасаншин, Р.Р. Математическая модель конвективной сушки коллоидных капиллярно-пористых материалов при давлении ниже атмосферного / Р.Р. Хасаншин, Р.Р. Сафин, Р.Г. Сафин // Вестник Казан. технол. ун-та. - 2005. - № 1. - С. 266-268.
- Razumov, E.Y. Studies on mechanical properties of composite materials based on thermo modified timber / E.Y. Razumov, R.R. Safin, Štefan Barcnk, Monika Kvietkov, R.R. Khasanshin // Journal “Drvna industrija” (“Wood industry”) 64(1) 3-6 Zagreb, CROATIA, 2012, P. 3-8.
- Хасаншин, Р.Р. Исследование изменения химического состава древесины, подвергнутой термомодифицированию, с помощью ИК-спектрометра / Р.Р. Хасаншин, Р.Р. Сафин // Вестник Казан. технол. ун-та. - 2010. - № 9. - С. 116-117.