

ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАЛОТОКСИЧНЫХ СМОЛ В ТЕХНОЛОГИИ ДРЕВЕСНО-СТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

доктор технических наук, профессор **Е. М. Разиньков**¹

¹ – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», Воронеж, Россия

Источником выделения из древесно-стружечных плит (ДСтП) вредного для человека газа – формальдегида – является не только свободный формальдегид, присутствующий в карбамидоформальдегидной смоле, но и формальдегид, который образуется из гидроксиметильных групп в слабокислой среде при отверждении смол при горячем прессовании плит. При этом образуются диметиленэфирные связи. Они неустойчивы и переходят в метиленовые связи (мостики) с выделением формальдегида. В настоящее время с целью снижения выделения из плит формальдегида используются низкомольные карбамидоформальдегидные смолы, мольное соотношение в которых (карбамид (К) : формальдегид (Ф)) при варке смол находится на уровне (1:1,2 – 1:1,35). При этом получают смолы с низким содержанием свободного формальдегида (0,10-0,15 % от массы жидкой смолы). Однако известно, что для получения смол с хорошей клеящей способностью, а значит, и получения плит с хорошими физико-механическими и эксплуатационными свойствами, необходим избыток формальдегида при его реакции с карбамидом. При сравнительно малом избытке формальдегида в исходной смеси карбамидоформальдегид получают смолы с малой реакционной способностью. По мере увеличения количества формальдегида она интенсивно увеличивается. Наибольшая реакционная способность соответствует мольному соотношению карбамида и формальдегида (К:Ф) 1:2. При мольном соотношении К:Ф=1:1 в процессе синтеза образуются вещества, которые *не обладают* адгезией к древесине. Поэтому использование в технологии ДСтП малотоксичных низкомольных смол имеет не только свою положительную сторону (снижается выделение из плит формальдегида), но и отрицательную (ухудшаются физико-механические свойства плит). В этой связи для получения малотоксичных ДСтП, кроме использования в технологии малотоксичных смол, необходимо применение эффективных акцепторов формальдегида. Причем целесообразно использовать акцепторы комплексного действия, которые бы не только связывали формальдегид в плитах, но одновременно и улучшали бы физико-механические и специальные свойства плит (био-, водо-, атмосферостойкость и др.).

Ключевые слова: древесно-стружечная плита, токсичность, формальдегид, свободный формальдегид, карбамид, мольное соотношение

FEATURES OF THE USE OF LOW-TOXIC RESINS IN THE TECHNOLOGY OF WOOD PARTICLE BOARDS

DSc (Engineering), Professor **E.M. Razinkov**¹

¹ – FSBEI HE «Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov»,
Voronezh, Russian Federation

Abstract

Source of release of harmful gas of wood particle board (WPB) – formaldehyde is not only free formaldehyde presenting in the formaldehyde resin, but formaldehyde, which is formed from hydroxymethylene groups in a weakly acidic environment during curing the resin during hot pressing of boards. In this, dimethylaniline connections are formed. They are unstable and go into methylene linkages (bridges) with the release of formaldehyde. Currently, with the goal of reducing the discharge formaldehyde from the boards of, low-molal urea-formaldehyde resin is used, mole ratio in which (carbamide (C) : formaldehyde (F) in resins preparing is at the level of (1:1.2 – 1:1.35). Thus we obtain resin with low content of free formaldehyde (0.10-0.15 % by weight of liquid resin). However, it is known that to obtain

resins with good adhesive ability, and thus obtaining boards with good physical and mechanical and performance properties, excess of formaldehyde is necessary in its reaction with carbamide. With a relatively small excess of formaldehyde in the starting mixture of urea-formaldehyde we get resins with low reactivity. With increasing quantities of formaldehyde, it is growing vigorously. The highest reactivity corresponds to the mole ratio of carbamide and formaldehyde (C:F) 1:2. When the mole ratio of C:F=1:1 in the synthesis process substances are formed which have no adhesion to the wood. Therefore, the use of low molal resin in wood particleboard technology has not only its positive side (reduced evolution of formaldehyde from plates) but also negative ones (deteriorating physical and mechanical properties of the plates). In this regard for obtaining low-toxic wood particleboard, except for use of low-toxic resins in the technology, it is necessary to apply effective acceptor of formaldehyde. Moreover, it is advisable to use acceptor complex action, which not only linked formaldehyde in the boards, but also improves physical and mechanical and special properties of boards (bio-, water-, atmospheric constancy, etc.).

Keywords: wood particle board, toxicity, formaldehyde, free formaldehyde, carbamide, mole ratio

Использование в технологии ДСтП малотоксичных, низкомольных карбамидо-, фенолоформальдегидных смол для снижения выделения из плит формальдегида является актуальным направлением. Однако в связи с повышенными требованиями Минздрава РФ к содержанию формальдегида в воздухе (предельно-допустимая концентрация (ПДК) должна быть не выше $0,01 \text{ мг/м}^3$ воздуха) получить плиты классов эмиссии формальдегида E0,5 и E1 по действующему ГОСТ на ДСтП (10632-2014 [1]) только за счет использования в технологии плит малотоксичных смол не представляется возможным.

Кроме того, как будет показано ниже, использование таких смол в технологии ДСтП имеет и свою отрицательную сторону, связанную с ухудшением физико-механических свойств плит.

При сравнительно малом избытке формальдегида в исходной смеси карбамид-формальдегид получают смолы с малой реакционной способностью [2-10]. «По мере увеличения количества формальдегида она интенсивно увеличивается. Наибольшая реакционная способность соответствует мольному соотношению карбамида и формальдегида (К:Ф) 1:2. Это объясняется тем, что при данном соотношении образуются преимущественно диметиллольные соединения карбамида. При соответствующих условиях они образуют смолы более глубокой степени конденсации, чем монометиллольные соединения карбамида. С увеличением мольного соотношения К:Ф *повышается адгезия смолы к древесине и улучшаются клеящие свойства*

смолы, что приводит к повышению прочности плит. При мольном соотношении К:Ф=1:1 в процессе синтеза образуются вещества, которые *не обладают адгезией к древесине»* [11].

В 1970-х годах в технологии ДСтП использовались высокотоксичные смолы с большим мольным соотношением К:Ф – от 1:1,9 до 1:2,0 (смолы марок УКС-72 (КС-Б-40-П), УКС-78 (КС-М0,3-П), М19-62). Содержание свободного формальдегида в этих трех марках смол составляло соответственно 1,0; 0,3 и 1,0 % от массы жидкой смолы концентрацией 64 % [12]. Предел прочности при скалывании по клеевому слою фанеры после вымачивания образцов в течение 24 ч в воде при испытании таких смол был очень высоким и составлял не менее 2,5 МПа, в то время как этот показатель для применяемых в настоящее время малотоксичных смол составляет около 1,6 МПа. С использованием указанных выше трех марок смол промышленность производила ДСтП с достаточно высокими прочностными показателями (по ГОСТ 10632-77) [13]. Так, по этому ГОСТу предел прочности плит при статическом изгибе должен был составлять для плит от 17,65 до 24,51 МПа вместо 10,0-11,0 МПа по действующему ГОСТ 10632-2014. Плиты с высокими прочностными показателями (24,51 МПа) марки П-3 предусматривалось использовать даже в широких областях применения: при изготовлении мебели; в строительных конструкциях; временных сооружениях; элементах конструкций полов, кровли, стеновых панелей, антресолей, подоконников и других несущих элементов конст-

рукций; футляров, панелей и других деталей в радио- и приборостроении; корпусах приборов, машин; при изготовлении тары (кроме пищевой); контейнеров, стеллажей; деталей кузовов автофургонов, перегородок вагонов и др.

Однако получаемые с использованием этих смол плиты обладали повышенной токсичностью, связанную с большим выделением из них формальдегида как в процессе производства, так и в процессе эксплуатации.

Значительное количество работ [2-5] указывает на то, что чем больше содержание свободного формальдегида в смоле, тем сильнее его эмиссия при горячем прессовании и при эксплуатации плит. Формальдегид выделялся при отверждении указанных выше трех марок смол в большом количестве, в 4-8 раз превышающем нынешние нормы выделения даже для плит даже класса эмиссии E2 по действующему ныне ГОСТ 10632-2014. Но в то время еще не предъявлялось таких жестких требований по выделению из плит формальдегида, как сейчас. Эти требования были в основном установлены только в 1989 году требованиями ГОСТ 10632-89, где были установлены нормы выделения формальдегида для плит классов двух эмиссии формальдегида (E1 и E2) при испытании плит по перфораторному методу.

Начиная с 1987 года, в связи с повышением требований к плитам по их токсичности, смолы начали получать с меньшим мольным соотношением К:Ф (1:1,4 – 1:1,6) с тем, чтобы снизить содержание свободного формальдегида, а значит, и уменьшить токсичность плит. По ГОСТ 10632-89 плиты не должны были выделять в воздух формальдегида выше 10 (класс эмиссии формальдегида E-1) и 30 мг/100 г абсолютно сухой плиты (класс E-2) при испытании плит перфораторным методом. С указанным выше мольным соотношением была получена малотоксичная смола марки КФ-МТ (БП) с содержанием свободного формальдегида от 0,2 до 0,3 % от массы жидкой смолы. Но получаемые с использованием такой смолы ДСтП, хотя и имели меньшую токсичность в сравнении с плитами на смолах УКС и М19-62, но имели худшие прочностные показатели, чем на высокотоксичных смолах УКС, М19-62. В этой связи в 1989 году ГОСТом

10632-89 [14] были снижены требования к прочностным показателям плит.

Вместе с этим по ГОСТ 10632-89 были введены ограничения и на области применения плит («Их можно применять для производства мебели, в строительстве (кроме жилищного строительства, строительства зданий для детских, школьных и учебных учреждений), в машиностроении, радио-, приборостроении и в производстве тары [14]»).

В дальнейшем, в связи с ужесточением требований по токсичности плит, тенденция по снижению технических требований по прочностным показателям плит проявлялась все ярче, особенно по пределу прочности плит при изгибе. Так, если этот показатель для мебельных плит толщиной 16-19 мм, по ГОСТ 10632-77 (для плит толщиной 15-19 мм) должен быть находиться в пределах 14,71 – 24,51 МПа в зависимости от марки плиты, то по ГОСТ 10632-89 эти значения уже составили для плит толщиной 13-19 мм – 14-16 МПа в зависимости от марки плиты. В последующем, по ГОСТ 10632-2007, этот показатель для плит толщиной 14-20 мм установлен уже в пределах 11,5-13,0 МПа в зависимости от марки плиты, а по действующему в настоящее время ГОСТ 10632-2014 этот показатель еще ниже, и для плит толщиной 13-20 мм он составляет 10-11 МПа в зависимости от марки плиты.

В связи с этим ГОСТом 10632-2007 [15] накладывалось дальнейшее ограничение на области применения плит («Их можно использовать в промышленности и строительстве. Применение плит для конкретных видов продукции устанавливается по согласованию с национальными органами санитарно-эпидемиологического надзора»). По этому ГОСТу плиты не должны были выделять в воздух формальдегида выше 8 (класс эмиссии формальдегида E-1) и 30 мг/100 г абсолютно сухой плиты (класс E-2) при испытании плит перфораторным методом. А по действующему в настоящее время ГОСТ 10632-2014 плиты не должны выделять в воздух формальдегида выше 4 (класс эмиссии формальдегида E0,5), 8 (класс E1) и 20 мг/100 г абсолютно сухой плиты (класс E2) при испытании плит перфораторным методом.

В настоящее время получены и используются на предприятиях по производству ДСтП мало-

токсичные смолы с низким мольным соотношением К:Ф от 1:1,2 до 1:1,35. Основные марки таких смол приведены ниже [16]:

- для производства ДСтП

КФ-МТ-15 (ТУ 6-06-12-88) с массовой долей свободного формальдегида не более 0,15 % (св. ф.).

КФ-КБ (ТУ 2223-03-00257451-98), св. ф. не более 0,2 %.

КФ-МТ-ПС, св. ф. не более 0,15 %.

КФ-МТ-ПС-1 (ТУ 2223-048-05015227-95), св. ф. не более 0,15 %.

КФ-МЭЗ-1 (ТУ 2223-00257451-01-97), св. ф. не более 0,1 %.

КФ-МТ (БП), св.ф. не более 0,3%, полученная при мольном соотношении К:Ф=(1:1,30)-(1:1,35)

- для пропитки бумаг и ламинирования плит

Смола КФПД (ТУ 2223-038-26161597-98), св.ф. не более 0,5 %, представляет собой продукт поликонденсации карбамида и формальдегида. Предназначается для пропитки бумаг, применяемых при облицовке древесностружечных плит методом горячего прессования в одноэтажных прессах.

Смола МФПД (ТУ 2223-037-26161597-98), св.ф. не более 0,4 %, представляет собой водный раствор продуктов конденсации аминов с формальдегидом в присутствии пластификатора диэтиленгликоля и растворителя Р-бутанола. Используется для пропитки бумаг, применяемых при облицовке древесностружечных плит методом горячего прессования в одноэтажных прессах.

Смола ПКФ "М" (ТУ 2223-034-261611597-95), св.ф. не более 0,4 %, представляет собой продукт поликонденсации карбамида с формальдегидом. Применяется для пропитки бумаг при облицовке древесностружечных плит методом горячего прессования в многоэтажных и одноэтажных прессах.

Смола ПКФ "М" (ТУ 2223-034-261611597-95), св.ф. не более 0,4 %, представляет собой продукт поликонденсации карбамида с формальдегидом. Применяется для пропитки бумаг при облицовке древесностружечных плит методом горячего

прессования в многоэтажных и одноэтажных прессах.

Кроме этих смол используются также смолы марок КФ-02М и КФ-02; СК-75; КФ-МТ-КП; КФ-01; КФ-НФП содержание свободного формальдегида в которых составляет 0,10-0,15 % от массы жидкой смолы.

Технические требования на прочностные свойства плит на этих смолах, предусмотренные настоящим ГОСТом 10632-2014 [44], как приведено выше, продолжают все более снижаться. Вместе с этим сужается и область применения плит. Теперь эти плиты по ГОСТ 10632-2014 можно использовать только лишь для производства мебели и панелей, используемых внутри помещений, в то время как плиты по ГОСТ 10632-77 можно было использовать не только для производства мебели, но и для футляров, панелей, стеллажей, деталей кузовов автофургонов, перегородок вагонов и др.

Таким образом, начиная с 1977 года по настоящее время требования к пределу прочности плит при изгибе снижены с 14,71-24,51 до 10-11 МПа, т. е. в 1,50-2,45 раза практически при одной и той же плотности плит. И причиной этому, в основном, является введение жестких требований к нормам выделения из плит формальдегида и использованию в технологии малотоксичных смол, полученных при небольшом мольном соотношении К:Ф.

Но показатель предела прочности плит при изгибе влечет за собой еще один важный показатель ДСтП – удельное сопротивление выдергиванию шурупов из пласти и кромки плиты. Снижение прочности склеивания древесных частиц на малотоксичных смолах, ведущее к уменьшению прочности плит, приводит и к снижению шуруподерживающей способности, особенно кромки плиты. Этот показатель особенно важен для крепления мебельной фурнитуры к плитам.

Таким образом, *положительным аспектом* снижения мольного соотношения карбамида к формальдегиду при получении малотоксичных карбаминоформальдегидных смол, которые в подавляющем большинстве используются в настоящее время на предприятиях по производству древесных

плит, является снижение содержания в смолах свободного формальдегида, что ведет к получению плит меньшей токсичности классов E0,5; E1 и E2.

Однако при этом *отрицательными сторонами* являются: *значительное снижение физико-механических свойств плит, особенно предела прочности при изгибе в связи с ухудшением клеящих свойств применяемых малотоксичных смол, что вызывает недовольство потребителей плит; снижение производственной мощности предприятий в связи с использованием в настоящее время в промышленности неэффективных акцепторов формальдегида, замедляющих процесс отверждения смол (таких как карбамид, аммиачная вода и др.). Использование в технологии плит дорогих*

карбамидомеламиноформальдегидных смол ведет к удорожанию продукции.

Поэтому использование в технологии ДСтП малотоксичных низкомолекулярных смол имеет не только свою положительную сторону (снижается выделение из плит формальдегида), но и отрицательную (ухудшаются физико-механические свойства плит).

В этой связи для получения малотоксичных ДСтП, кроме использования в технологии малотоксичных смол необходимо применение эффективных акцепторов формальдегида. Причем целесообразно использовать акцепторы комплексного действия, которые бы не только связывали формальдегид в плитах, но одновременно и улучшали бы физико-механические и специальные свойства плит (био-, водо-, атмосферостойкость и др.).

Библиографический список

1. ГОСТ 10632-2014. Плиты древесно-стружечные. Технические условия. Межгосударственный стандарт.
2. Roffael, E. 1975: Messung der Formaldehydabgabe. Praxisnahe Methode zur Bestimmung der Formaldehydabgabe harnstoffharzgebundener Spanplatten. Holz-Zentralblatt 101, 1403-1404.
3. Petersen, H., Reuther, W., Eiselen, W. und O. Wittmann. 1974: Zur Formaldehydabspaltung bei Spanplattenherzeugung mit Harnstoff-Formaldehyd-Bindemitteln; 3. Mitt.: Der Einfluss von Harterart, Hartermenge und formaldehydbindenden Mitteln. HolzRoh-Werkstoff 32, 402-410.
4. Marutzky, R., Roffael, E. und L. Ranta. 1979: Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen dem Molverhältnis und der Formaldehydabgabe bei Harnstoff-Formaldehyd-Leimharzen. HolzRoh-Werkstoff 37, 303-307.
5. Kol, H.S., Keskin, H., Korkut, S., Akbulut, T. Laminated veneer lumber from Rowan (*Sorbus aucuparia* L.) / African journal of agricultural research // H.S. Kol, H. Keskin, S. Korkut, T. Akbulut. - OCT 2009. - P.1101-1105.
6. Experimental study on flexural behavior of glulam and laminated veneer lumber beams / Liu, W. Q. Yang, H. F. Dong, F. Q., [et al.] // Modern bamboo structures: Conference: 1st International Conference on Modern Bamboo Structures Location: Hunan Univ, Changsha, PEOPLES R CHINA Date: OCT 28-30, 2007. – 2008. - P. 159-169.
7. Liu W.Q. Yang H.F. Dong F.Q. [et al.] Experimental study on flexural behavior of glulam and laminated veneer lumber beams. Modern bamboo structures: Conference: 1st International Conference on Modern Bamboo Structures Location: Hunan Univ, Changsha, PEOPLES R CHINA Date: OCT 28-30, 2007, 2008, pp. 159-169.
8. Kol H.S., Keskin H., Korkut S., Akbulut T. Laminated veneer lumber from Rowan (*Sorbus aucuparia* L.). African journal of agricultural research. OCT 2009, pp. 1101-1105.
9. Li H.Y., Li C.C., Gao Q., Zhang S.F., Li J.Z. Properties of soybean-flour-based adhesives enhanced by attapulgite and glycerol polyglycidyl ether/ Industrial crops and products. AUG 2014, pp. 35-40.
10. Budakci M. The determination of adhesion strength of wood veneer and synthetic resin panel (laminated) adhesives. Wood research, 2010, pp. 125-136.
11. Шварцман Г.М., Щедро Д.А. Производство древесно-стружечных плит. М., Лесная промышленность, 1989, 318 с.

12. Шварцман Г.М., Щедро Д.А. Производство древесно-стружечных плит. – М., Лесн. пром-сть, 1977, – 322 с.
13. ГОСТ 10632-77. Плиты древесностружечные. Технические условия
14. ГОСТ 10632-89. Плиты древесностружечные. Технические условия
15. ГОСТ 10632-2007. Плиты древесностружечные. Технические условия
16. Волынский В. Н., Клеевые и лакокрасочные материалы отечественного производства: справ. – Архангельск, 2000 г.

References

1. GOST 10632-2014. Plates are wood-shaving. Specifications. Interstate standard
2. Roffael, E. 1975: Messung der Formaldehydabgabe. Praxisnahe Methode zur Bestimmung der Formaldehydabgabe harnstoffharzgebundener Spanplatten. Holz-Zentralblatt 101, 1403-1404.
3. Petersen, H., Reuther, W., Eiselen, W. und O. Wittmann. 1974: Zur Formaldehydabspaltung bei Spanplattenherzeugung mit Harnstoff-Formaldehyd-Bindemitteln; 3. Mitt.: Der Einfluss von Harterart, Hartermenge und formaldehydbindenden Mitteln. HolzRoh-Werkstoff 32, 402-410.
4. Marutzky, R., Roffael, E. und L. Ranta. 1979: Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen dem Molverhältnis und der Formaldehydabgabe bei Harnstoff-Formaldehyd-Leimharzen. HolzRoh-Werkstoff 37, 303-307.
5. Kol, H.S., Keskin, H., Korkut, S., Akbulut, T. Laminated veneer lumber from Rowan (*Sorbus aucuparia*-Lipsky) / African journal of agricultural research // H.S. Kol, H. Keskin, S. Korkut, T. Akbulut. - OCT 2009. - P.1101-1105.
6. Experimental study on flexural behavior of glulam and laminated veneer lumber beams / Liu, W. Q. Yang, H. F. Dong, F. Q., [et al.] // Modern bamboo structures: Conference: 1st International Conference on Modern Bamboo Structures Location: Hunan Univ, Changsha, PEOPLES R CHINA Date: OCT 28-30, 2007. – 2008. - P. 159-169.
7. Liu W.Q. Yang H.F. Dong F.Q. [et al.] Experimental study on flexural behavior of glulam and laminated veneer lumber beams. Modern bamboo structures: Conference: 1st International Conference on Modern Bamboo Structures Location: Hunan Univ, Changsha, PEOPLES R CHINA Date: OCT 28-30, 2007, 2008, pp. 159-169.
8. Kol H.S., Keskin H., Korkut S., Akbulut T. Laminated veneer lumber from Rowan (*Sorbus aucuparia*-Lipsky). African journal of agricultural research. OCT 2009, pp. 1101-1105.
9. Li H.Y., Li C.C., Gao Q., Zhang S.F., Li J.Z. Properties of soybean-flour-based adhesives enhanced by attapulgite and glycerol polyglycidyl ether/ Industrial crops and products. AUG 2014, pp. 35-40.
10. Budakci M. The determination of adhesion strength of wood veneer and synthetic resin panel (laminated) adhesives. Wood research, 2010, pp. 125-136.
11. Schwarzman G. M., D. A is generous. Production of wood-shaving plates. M, Forest industry, 1989, 318 pages.
12. Schwarzman G. M., D. A is generous. Production of wood-shaving plates. M, Forest industry, 1977, 322 pages.
13. GOST 10632-77. Wood chipboards. Specifications
14. GOST 10632-89. Wood chipboards. Specifications
15. GOST 10632-2007. Wood chipboards. Specifications
16. Volynsk V. N., Glue and paints and varnishes of domestic production (reference book). Arkhangelsk, 2000.

Сведения об авторе

Разиньков Егор Михайлович – профессор, заведующий кафедрой механической технологии древесины, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», доктор технических наук, профессор, г. Воронеж, Российская Федерация; e-mail: mtd.vrn@mail.ru

Information about the author

Razinkov Egor Mikhailovich – professor, the head of the department of mechanical technology of wood, Federal public budgetary educational institution of higher education "Voronezh state timber university named after G.F. Morozov", Doctor of Engineering, professor, Voronezh, Russian Federation; e-mail: mtd.vrn@mail.ru