

ДРЕВЕСНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГЛИКОЛУРИЛОМ

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.

Представлены результаты по влиянию модифицирующей добавки для клеевых композиций на основе карбамидоформальдегидного олигомера на физико-механические характеристики низкотоксичных древесных материалов. Установлено, что древесные композиционные материалы обладают пониженной эмиссией формальдегида и сохраняют приемлемые эксплуатационные характеристики при использовании модифицированных карбамидоформальдегидных адгезивов.

Ключевые слова: древесностружечные плиты; предел прочности на изгиб; водостойкость; модифицированные карбамидоформальдегидные связующие; эмиссия формальдегида в древесных композиционных материалах.

Введение

Древесные композиционные материалы, в частности древесностружечные плиты (ДСП), получили широкое распространение в качестве конструкционных материалов для мебельной и строительной промышленности, прежде всего, из-за возможности переработки низкосортной древесины и древесных отходов. Кроме того, древесные плиты на порядок дешевле древесины, имеют низкую усадку в процессе их прессования, легко подвергаются механической обработке, а также обладают хорошими прочностными характеристиками. Основная задача, которая возникает при использовании таких материалов, – обеспечение экологической безопасности, поскольку в качестве связующего при получении ДСП используются карбамидоформальдегидные смолы (КФС). При производстве материалов и в процессе их эксплуатации происходит выделение формальдегида, который является канцерогеном.

Для получения малотоксичных плит ДСП класса Е-1 содержание формальдегида должно быть не более 10 мг/100 г плиты. Соответственно, необходимо использовать КФС с уменьшенным молярным соотношением формальдегида к карбамиду до $F:K = (1,0–1,15)$. Древесные материалы на основе таких смол обладают низкой водостойкостью и физико-механическими характеристиками [1–3]. Для повышения физико-механических свойств и устойчивости к воде в древесных материалах в качестве связующих используют меламинакарбамидоформальдегидные смолы [4–6]. Однако их применение ограничено из-за высокой стоимости связующих и снижения производительности производства.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния модифицирующей добавки, в качестве которой был выбран гликолурил, на токсикологические и физико-механические характеристики древесных композиционных материалов.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований выбрана коммерческая карбамидоформальдегидная смола марки КФМТ-15, мо-

дифицированная гликолурилом. Характеристики модифицированных КФС определены в соответствии с методиками [7] и представлены в табл. 1.

Лабораторные однослойные ДСП с расчетной плотностью 750–800 кг/м³ и толщиной 16 мм получены из осмоленной стружки при следующем соотношении: 86% – древесная стружка хвойных и лиственных пород, 14% – клеевая композиция, содержащая модифицированную КФС и катализатор отверждения в количестве 5%. Сформированный древесный ковер подавался в прессовальную машину Fontijne TP 600 с температурой платформ 180°C и усилием смыкания 550 кН, продолжительность прессования составила 240 с.

Токсичность ДСП определялась по соответствующей методике [8], физические свойства ДСП (плотность, влажность, разбухание в воде) – в соответствии с нормативной документацией [9]. Предел прочности при изгибе и растяжении в древесных материалах определялся на лабораторной испытательной машине IMAL IBX 600-V.

Обсуждение результатов

Исследование влияния токсичности ДСП на основе КФС, модифицированных гликолурилом (рис. 1), показало, что при увеличении количества модификатора снижается эмиссия формальдегида, причем модифицирование более 2% не вносит видимого вклада. Скорее всего, это связано с дополнительным связыванием метильных групп, которые влияют на выделение формальдегида из материалов, с использованием КФС на основе гликолурила.

Как известно [1, 2], дополнительное количество карбамида в карбамидоформальдегидной клеевой композиции также приводит к связыванию формальдегида в древесных материалах, ухудшая при этом физико-механические свойства древесных материалов.

Модифицирование КФС гликолурилом не приводит к существенному падению предела прочности при изгибе образцов древесных материалов (табл. 2). По-видимому, гликолурил влияет на подвижность и гибкость олигомерной цепи (схема 1). Поскольку

при прессовании древесным материалам присуща усадка за счет удаляемых низкомолекулярных веществ, то после прессования в древесно-смоляной композиции создаются остаточные напряжения и дефекты [10. С. 103]. Увеличение разветвленности макромолекулы противодействует возникновению

глобулярной структуры, что мешает протеканию реакции в глубине сетчатых агрегатов. Соответственно развернутая структура макромолекулы обеспечивает большую прочность композиционного соединения за счет большой равномерности сшивок, одинаково работающих в силовом поле.

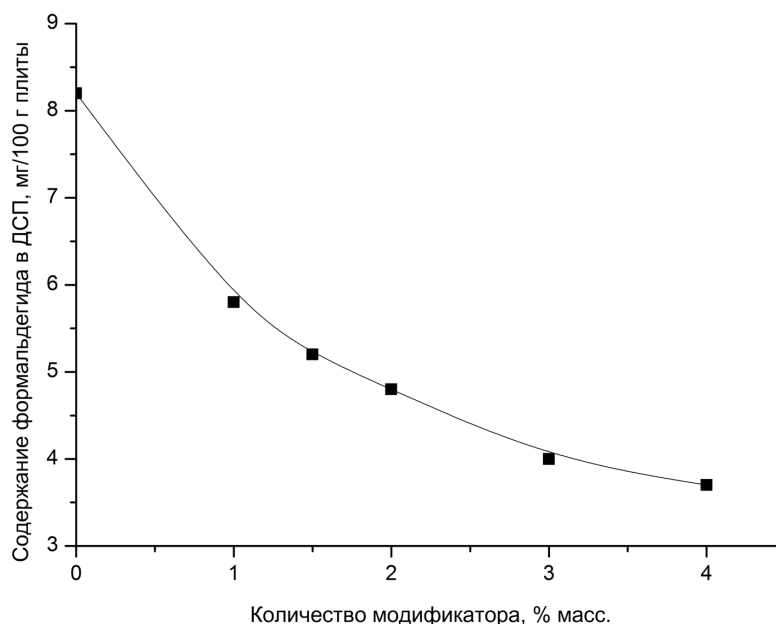


Рис. 1. Влияние модифицирующей добавки на эмиссию формальдегида в ДСП

Таблица 1

Качественные показатели карбамидоформальдегидной смолы

Характеристика	Норма по ТУ 6-06-12-88	Содержание гликолурила, % мас.				
		1	1,5	2	3	4
Водородный показатель	7,5–8,5	7,70	7,71	7,61	7,81	7,59
Условная вязкость, с	40–60	52	57	50	45	42
Массовая доля сухого остатка, % мас.	66,0 ± 2,0	66,6	66,2	66,4	67,2	66,9
Время отверждения, с	50–70	52	56	58	57	56
Массовая доля свободного формальдегида, % мас.	0,15	0,12	0,13	0,14	0,14	0,15

Таблица 2

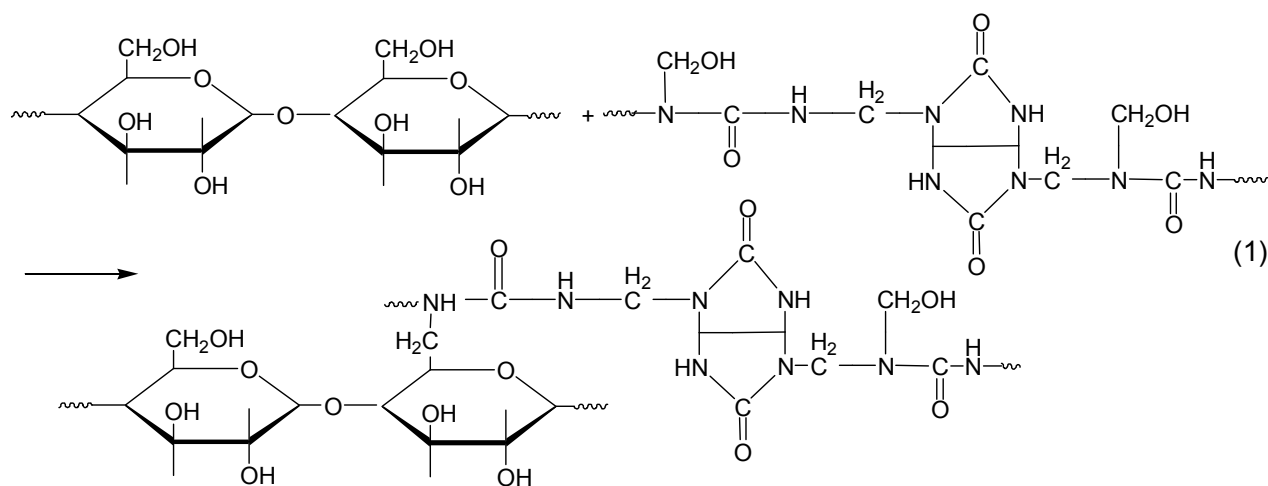
Физико-механические свойства древесных материалов на основе модифицированных карбамидоформальдегидных смол

Физический показатель	Содержание гликолурила, % мас.					
	0	1	1,5	2	3	4
Плотность ДСП, кг/см ³	811	811	803	801	802	745
Разбухание в воде, %	30,8	28,5	30,1	34	36	38
Предел прочности при изгибе, МПа	16,0	18,6	17,8	20,6	16,4	16,7

Таблица 3

Токсикологические и физико-механические характеристики образцов опытно-промышленной партии ДСП

Показатель	ДСП на основе смолы марки КФМТ-15	ДСП на основе смолы марки КФМТ-15, модифицированной гликолурилом
Предел прочности при растяжении перпендикулярно к пласти плиты, МПа	0,47	0,51
Предел прочности при изгибе, МПа	15,7	17,8
Разбухание в воде, %	27,4	21,2
Содержание формальдегида в плите, мг/100 г плиты	8,2	5,4



(1)

При добавлении модифицирующей добавки (более 2%) происходит снижение количества метилольных групп, которые участвуют в формировании химической связи с древесными частицами (схема 1), что приводит к повышению хрупкости древесных композиционных материалов. Таким образом, закономерно понижается индифферентность к воде (табл. 2) и снижаются прочностные характеристики древесных материалов.

На основе проведенных экспериментов на производственной площадке ООО «Томлесдрев» была выпущена карбамидоформальдегидная смола, модифицированная гликолурилом в количестве 2%. Получена опытно-промышленная партия трехслойных ДСП при существующих на предприятии технологических режимах. В табл. 3 представлены результаты физико-механических и токсикологических показателей ДСП на основе модифицированной гликолурилом КФС.

Из табл. 3 видно, что в древесных композиционных материалах на основе модифицированной КФС в 1,5 раза снижается эмиссия формальдегида, а

также улучшаются физико-механические характеристики.

Заключение

Показана возможность использования модифицированных гликолурилом карбамидоформальдегидных адгезивов для создания древесностружечных плит, обладающих пониженной эмиссией формальдегида. Установлено, что оптимальное количество модификатора в карбамидоформальдегидном олигомере, которое не приводит к падению физико-механических характеристик материалов на его основе, составляет 2%. Проведены промышленные испытания по созданию модифицированных гликолурилом карбамидоформальдегидных смол и трехслойных опытно-промышленных древесно-стружечных плит на их основе, которые показали снижение токсичности на 40%, по сравнению с древесными плитами немодифицированного связующего, и сохранение всех физико-механических показателей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шалаиов А.П., Стрелков В.П. Перспективы производства древесных плит. Проблемы экологической безопасности древесноплитной продукции // Древесные плиты: теория и практика : сб. докл. 15-й Междунар. науч.-практ. конф. Балабаново: ВНИИДРЕВ, 2012. С. 3–17.
2. Zeli Que, Takeshi Furuno, Sadanobu Katoh, Yoshihiko Nishino. Effects of urea-formaldehyde resin mole ratio on the properties of particleboard // Building and Environment. 2007. Vol. 42. P. 1257–1263.
3. Янковский Н.А., Степанов Н.А. Горловское открытое акционерное общество «Концерн Стирол». Способ получения карбамидоформальдегидной смолы. Патент РФ №. 99119213. Заявл. 01.09.1999. Оpubл. 20.12.2000.
4. US 8088881B2 Storage stable melamine-urea-formaldehyde resin and application thereof. Byung Young. No, William K. Motter, David M. Harmon. Filed jun. 25, 2008 published dec. 31, 2009
5. No B.Y., Kim M.G. Evaluation of melamine-modified urea-formaldehyde resins as particleboard binders // J. Appl. Pl. 2007. Vol. 106, № 3. P. 4148–4156.
6. Zynska Krystyna, Mazur Jacek, Ofwinowska Hanna, Krystosik Alicja. Zywiec aminowe do produkcji tworzyw drewnopodobnych. Cz. I. Badanie chemizmu kondensacji // Polim-towrz. Wielkocząsteczk. 1992. Vol. 37, № 1. P. 25–30.
7. ГОСТ 14231-88. Смолы карбамидоформальдегидные. Технические условия
8. ГОСТ 27678-88. Плиты древесностружечные и фанера. Перфораторный метод определения содержания формальдегида.
9. ГОСТ 10634-88. Плиты древесностружечные. Методы определения физических свойств.
10. Леонович А.А. Физико-химические основы образования древесных плит. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2003. 192 с.

Статья представлена научной редакцией «Биология и химия» 22 января 2015 г.

WOOD COMPOSITE MATERIALS BASED ON GLYCOLURIL-MODIFIED UREA-FORMALDEHYDE RESINS

Tomsk State University Journal, 2015, 391, 238–241. DOI 10.17223/15617793/391/38

Perminova Daria A., Malkov Victor S., Kurzina Irina A. Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: vyatkinadasha@gmail.com

Babushkina Tatiana B. Tomsklesdrev Ltd. (Tomsk, Russian Federation). E-mail: vyatkinadasha@gmail.com

Keywords: particle boards; bending strength; water resistance; modified urea-formaldehyde binders; formaldehyde emission in wood composite materials.

Urea-formaldehyde oligomers are urea and formaldehyde polycondensation products and are used as adhesives for wood composite materials. Currently, urea-formaldehyde resins are cheaper and more available than other binders. Composite materials on their base are easily exposed to mechanical processing. These materials also have acceptable parameters of mechanical strength and hardness. It is known that the main disadvantage of urea-formaldehyde resins is high concentration of free formaldehyde and its emission during the formation and subsequent application of wood composite materials. According to the International Agency for Research on Cancer data, formaldehyde is a carcinogen of the first category. It is known that an easy way to reduce toxicity is to decrease the urea / formaldehyde molar ratio. However, the extremely low molar ratio leads to the reduction of the reactivity of oligomers. It also has a negative effect on the physical and mechanical properties of wood materials based on thereof. The technology to synthesize melamine-urea-formaldehyde resins has a wide application. Structural materials based on these types of resins have low toxicity, high water resistance and high strength performance. However, a high content of melamine in resin (about 30–40 %) is required to achieve such high performance. This significantly increases the costs of materials based on melamine-urea-formaldehyde resins. Thus, one can conclude that both the modifier and modification method are effective in case they do not influence drastically the technological processes used to manufacture the resins and resin-based materials, and simultaneously are able to reduce the toxicity of both resins and panels without changing their basic technical characteristics and improving the physical and mechanical properties of wood composite materials. In the present work the results of the influence of a modifying additive for urea-formaldehyde resins on physical and mechanical properties and toxicity of wood materials are presented. It is established that the increase of glycoluril quantity in urea-formaldehyde resin allows reducing the emission of formaldehyde from the particle board. It is shown that optimal quantity of glycoluril as a modifier of urea-formaldehyde resin, which does not allow a decrease of the physical mechanical properties, is two percent. Production experiments established toxicity reducing by 40 % of particle boards based on glycoluril-modified urea-formaldehyde resins in comparison with particle boards based on unmodified binders.

REFERENCES

1. Shalashov A.P., Strelkov V.P. Perspektivy proizvodstva drevesnykh plit. Problemy ekologicheskoy bezopasnosti drevesnoplitnoy produktsii [Prospects for production of wood-based boards. Problems of ecological safety of wood-based panels]. *"Drevesnye plity: teoriya i praktika": sb. dokl.v 15-y Mezhdunar. nauch.-prakt. konf.* ["Wood-based panels: Theory and Practice": Proc. of 15th International scientific and practical conference]. Balabanovo, 2012, pp. 3–17. (In Russian).
2. Zeli Que, Takeshi Furuno, Sadanobu Katoh, Yoshihiko Nishino. Effects of urea-formaldehyde resin mole ratio on the properties of particleboard. *Building and Environment*, 2007, vol. 42, pp. 1257–1263. DOI: 10.1016/j.buildenv.2005.11.028
3. Yankovskiy N.A., Stepanov N.A. Gorlovka Open Joint Stock Company "Concern Styrol". A method for producing urea-formaldehyde resin. RF Patent no. 99119213. Filed Sept. 01, 1999. Published Dec. 20, 2000.
4. US 8088881B2 Storage stable melamin-urea-formaldehyde resin and application thereof. Byung Young. No, William K. Motter, David M. Harmon. Filed June 25, 2008 published Dec. 31, 2009
5. No B.Y., Kim M.G. Evaluation of melamine-modified urea-formaldehyde resins as particleboard binders. *J. Appl. Pl.*, 2007, vol. 106, no 3, pp. 4148–4156. DOI: 10.1002/app.26770
6. Zynska K., Mazur J., Ofwinowska H., Krystosik A. Zywiec aminowe do produkcji tworzyw drewnopodobnych. Cz. I. Badanie kinetyki kondensacji. *Polim-towrz. Wielkocząsteczk.*, 1992, vol. 37, no. 1, pp. 25–30.
7. GOST 14231-88. Smoly karbamidoformal'degidnye. Tekhnicheskie usloviya [State Standard (GOST) 14231-88. Urea-formaldehyde resins. Specifications].
8. GOST 27678-88. Plity drevesnostrozhnechnye i fanera. Perforatornyy metod opredeleniya soderzhaniya formal'degida [State Standard (GOST) 27678-88. Flakes and plywood. Perforating method for determination of formaldehyde].
9. GOST 10634-88. Plity drevesnostrozhnechnye. Metody opredeleniya fizicheskikh svoystv [State Standard (GOST) 10634-88. Flakes. Methods for determination of physical properties].
10. Leonovich A.A. *Fiziko-khimicheskie osnovy obrazovaniya drevesnykh plit* [Physical and chemical basis of wallboard formation]. St. Petersburg: KhIMIZDAT Publ., 2003. 192 p.

Received: 22 January 2015