

Е.П. Шишаков, канд. техн. наук, вед. науч. сотр.;
Д.В. Куземкин, канд. техн. наук, доц.;
А.И. Юсевич, канд. техн. наук, зав. кафедрой ХПД
(БГТУ, г. Минск)

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ВИДЫ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ДРЕВЕСНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Древесные композиционные материалы (древесностружечные плиты (ДСП), плиты OSB, фанера, древесные пластики), а также бумага находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. При их производстве применяют клеящие вещества. В качестве клеящего вещества применяют, главным образом, карбамидоформальдегидные и меламиноформальдегидные олигомеры (смолы). В 2020 году в Республике Беларусь было произведено 1300 тыс. м³ ДСП и 300 тыс. м³ фанеры. При их производстве использовано 125 тыс. тонн клеящих смол, в том числе около 100 тыс. тонн карбамидоформальдегидных и 10 тыс. тонн меламиноформальдегидных смол.

При использовании карбамидо- и меламиноформальдегидных смол произведенная продукция всегда содержит определенное количество свободного формальдегида – высокотоксичного соединения 1 класса опасности. Требования по снижению токсичности древесных композиционных материалов постоянно ужесточаются. Так в настоящее время запрещено производить плитные материалы с эмиссией формальдегида выше класса Е 1 (не более 8 мг формальдегида на 100 г изделия). Ведутся активные научные работы и технологические мероприятия для производства продукции класса Е 0.5 (выделение формальдегида не более 5 мг на 100 г изделия). В ближайшей перспективе ожидается введение требований по снижению эмиссии формальдегида до 3 мг на 100 г изделия. Существующие технологии производства и использования формальдегидных смол не способны обеспечить такие требования. Кроме того, использование новых видов клеящих смол с пониженным содержанием формальдегида привело к резкому (в 3–5 раз) снижению прочности плитных материалов, что было отражено в новом ГОСТ Р 53208 на древесностружечные плиты и пластики. Если раньше мебель, изготовленная из ДСП с классом эмиссии формальдегида Е2 (до 30 мг на 100г изделия), служила 30–50 лет, то сейчас уже через 3–5 лет начинается её деформация и разрушение. Таким образом, затрачиваются значительные сырьевые и материальные ресурсы на производство недолговечной продукции и её последующую утилизацию.

В основе синтеза карбамидо- и меламиноформальдегидных связующих лежит реакция синтеза метилольных производных карбамида

или меламина и их последующей конденсации. Реакция синтеза метилольных производных является многостадийной и протекает в несколько последовательно-параллельных стадий, протекающих одновременно. Схема образования метилольных производных карбамида приведена на рисунке 1.

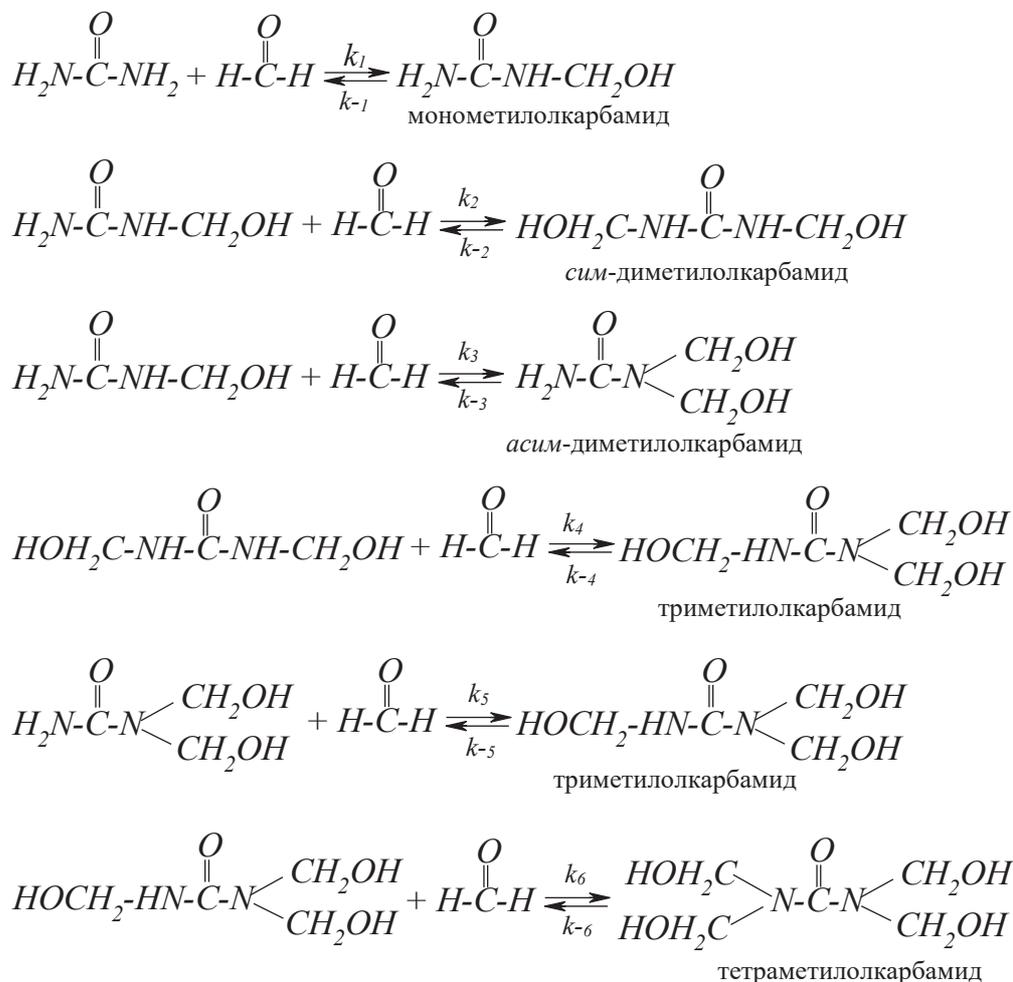


Рисунок 1 – Схема образования метилольных производных карбамида

Все приведенные реакции являются обратимыми и имеют константы реакций от 20 до 1000 с⁻¹. Обратимость реакций синтеза и конденсации карбамидоформальдегидных олигомеров приводит к тому, что смолы всегда содержат определенное количество свободного формальдегида. Кроме того, в процессе эксплуатации изделий, изготовленных с использованием карбамидо- и меламинаформальдегидных связующих, будет происходить постепенное разрушение связующих и освобождение формальдегида. Этот процесс усиливается в условиях повышенной влажности и температуры, то есть в реальных условиях эксплуатации мебели на кухне и в ванной комнате.

В настоящее время предложено большое количество модификаторов карбамидо- и меламинаформальдегидных смол. В качестве таких модификаторов предложены многоатомные и одноатомные спирты, лигносульфонаты, производные целлюлозы, амины, одно и многоатомные фенолы, ряд полимеров, а также минеральные вещества: кремнегель, оксиды алюминия, фосфаты цинка, алюминия, кизельгур и другие. Названные модификаторы и акцепторы в определенной степени улучшают свойства смол, однако не решают проблему эмиссии формальдегида принципиально, так как химизм реакций синтеза связующих и обратимость реакций синтеза остаются.

В определенной степени указанная проблема может быть решена при использовании полиуретановых связующих. Однако эти связующие дороги и дефицитны. Кроме того, при производстве этих связующих используются изоцианаты – дурнопахнущие и высокотоксичные вещества 1 класса опасности.

Аналогичные проблемы наблюдаются в технологии бумаги и картона, где также используются упрочняющие добавки на основе карбамидо- и меламинаформальдегидных смол.

Решить проблему производства нетоксичных изделий, не содержащих формальдегида и имеющих хорошие прочностные, экологические и эстетические показатели можно путем применения новых видов клеящих смол, в частности карбамидоглиоксальных. При их синтезе вместо формальдегида используется глиоксаль (щавелевый альдегид). В отличие от формальдегида, глиоксаль является малолетучим, низкотоксичным соединением 3 класса опасности. По реакционной способности глиоксаль близок к формальдегиду и способен к образованию олигомеров, обладающих клеящими свойствами. Исходным сырьем для получения глиоксаля служит этиленгликоль – крупнотоннажный продукт нефтехимического синтеза. В настоящее время производство глиоксаля активно развивается. Крупные промышленные предприятия по его получению построены в Китайской Народной Республике, Российской Федерации, Германии и ряде других стран.

Второй основной компонент для получения карбамидоглиоксальных связующих – карбамид производится в Республике Беларусь (ОАО «Азот» г. Гродно) в больших объемах. Получение новых продуктов на основе карбамидоглиоксальных олигомеров представляет научный и практический интерес в области развития лесохимии и деревообработки. Образование карбамидоглиоксальных олигомеров и полимеров происходит по следующей схеме.

На начальном этапе происходит конденсация глиоксаля с карбамидом с образованием моно и диглиоксалевого производного (рисунк 2).

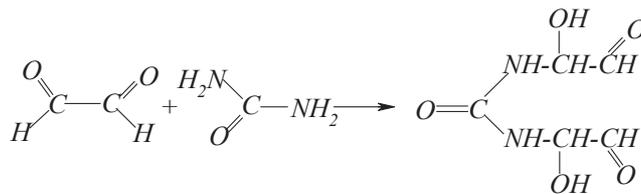


Рисунок 2 – Реакция конденсации глиоксаля с карбамидом

При последующем подщелачивании реакционного раствора и доведении pH раствора до 8–10 происходит поликонденсация первичного продукта конденсации. Подщелачивание способствует активации продуктов конденсации глиоксаля с карбамидом, при этом образуются линейные олигомеры, предположительно следующего строения (рисунок 3).

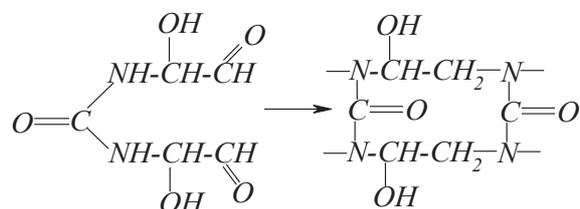


Рисунок 3 – Образование линейных олигомеров

При последующем подкислении реакционной смеси минеральными или органическими кислотами, а также латентными катализаторами сетчатые полимеры претерпевают пространственную сшивку.

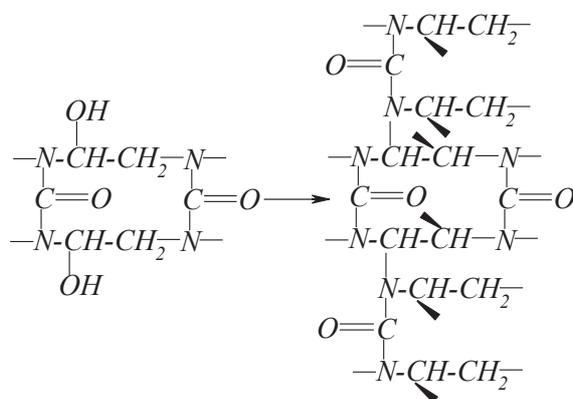


Рисунок 4 – Образование пространственной сшивки олигомеров

Одновременно с образованием сетчатых полимеров возможно образование линейных олигомеров (рисунок 5).

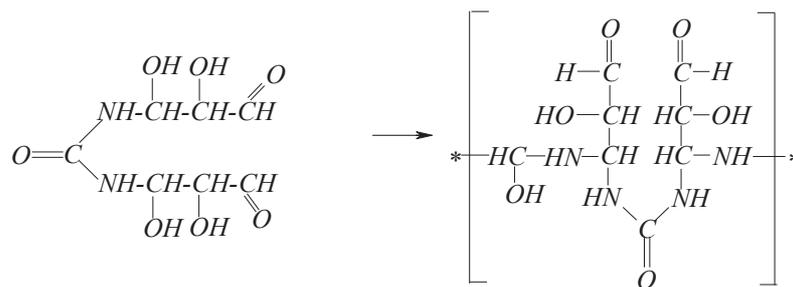


Рисунок 5 – Поликонденсация продуктов конденсации с образованием линейных олигомеров

Приведенные схемы синтеза являются общими схемами, составленными на основании химических свойств веществ и предполагаемых условий синтеза. В настоящее время проводятся совместные работы на кафедрах химической переработки древесины и нефтегазопереработки и нефтехимии по разработке технологических режимов синтеза и использования новых видов экологически безопасных связующих. Получены предварительные положительные результаты. Эти исследования продолжаются и их результаты будут сообщены позже.

Наряду с карбамидоглиоксальевыми олигомерами несомненный интерес представляют диановые олигомеры – продукты конденсации диана (дифенилолпропана) и формальдегида или глиоксаля. В отличие от карбамидоформальдегидных олигомеров реакция конденсации диана, как представителя фенола, является необратимой. По этой причине продукты конденсации не подвергаются гидролизу, то есть не выделяют формальдегид и другие мономеры в процессе эксплуатации изделий. Диановые олигомеры можно модифицировать путем проведения совместной конденсации диана с меламином, карбамидом, диэтаноломином, диэтанолтриамином, этаноламином, фурфуроловым спиртом и другими мономерами. В результате синтеза образуется широкая гамма веществ с разнообразными свойствами: неограниченной растворимостью в воде, низкой вязкостью, влагопрочностью в холодной и горячей воде, высокой когезионной прочностью и весьма высокой адгезией к стеклу, древесине, бумаге, резине и другим материалам. На основе указанных олигомеров можно производить влагостойкую фанеру, древесные плиты, влагопрочную бумагу, различные виды упаковочных материалов. Низкое содержание азота в смоле, высокая адгезия к кварцевому песку, а также способность отверждаться при комнатной температуре делает пригодными диановые и дианфурановые смолы в качестве связующих в литейном производстве.