

Плотников Н.П., Плотникова Г.П.

**Совершенствование технологии производства
древесноплитных материалов на основе
применения модифицированных смол**

**Москва
Издательство Нобель Пресс**

УДК 66.0
ББК 35
П39

П39 **Плотников Н.П.**
Совершенствование технологии производства древесноплитных материалов на основе применения модифицированных смол / Плотников Н.П., Плотникова Г.П. — М.: Lennex Corp, — Подготовка макета: Издательство Нобель Пресс, 2013. — 134 с.

ISBN 978-5-518-40515-8

Фанера — один из наиболее эффективных заменителей древесины, поэтому, как в настоящее время, так и в перспективе остается эффективным продуктом деревопереработки. Поэтому перед промышленностью ставятся задачи повышения качества продукции, совершенствованию технологии ее изготовления, рациональному использованию сырья, замене устаревшего и повышению технического уровня создаваемого оборудования.

В качестве модификаторов для карбамидоформальдегидных смол могут быть использованы полиароматические соединения с конденсированными ядрами - α - и β -нафтолы, применение которых рассмотрено в данной работе с целью снижения токсичности клеевых материалов и получения фанеры с повышенными физико-механическими показателями.

ISBN 978-5-518-40515-8

© Издательство Нобель Пресс, 2013
© Плотников Н.П., 2013

ОГЛАВЛЕНИЕ:

ВВЕДЕНИЕ	3
1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА. ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ	5
1.2. Основные синтетические смолы, применяемые для склеивания фанеры	8
1.2.1. Фенолоформальдегидные смолы	8
1.2.2. Карбамидоформальдегидные смолы	10
Анализ результатов исследований в области снижения токсичности клееных материалов и плит	21
1.4. Наполнители карбамидоформальдегидных смол	29
1.5. Выводы	34
1.6. Цель и задачи исследований	34
2. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ НАФТОЛОВ В КАЧЕСТВЕ МОДИФИКАТОРОВ КФС	1
2.1. Характеристика нафтолов, состав, свойства	1
2.2. Исследование процессов взаимодействия нафтолов с карбамидо-формальдегидными смолами	6
2.3. Исследование структуры модифицированных КФ-олигомеров	8
2.3. Выводы	15
3. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	17
3.1. Методика и программа проведения эксперимента	17
3.1.1. Планирование экспериментальных исследований	17
3.2. Методика построения математической модели и ее анализ	18
3.3. Методики проведения исследований свойств модифицированных клеевых композиций	22
3.3.1. Определение физико-химических свойств карбамидоформальдегидных смол и клеев на их основе	22
3.3.3 Определение смачивающей способности модифицированных клеевых композиций	24
3.3.4. Определение массовой доли свободного формальдегида методом потенциометрического титрования	25
3.4. Методика проведения исследований физико-механических	27
показателей фанеры	27
3.4.2. Определение токсичности клееной фанеры	29
4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ	31
4.1. Исследование физико-химических свойств модифицированных олигомеров	31
4.2. Исследование адгезионных свойств модифицированных олигомеров	41

4.3. Выводы	48
5. ОБОСНОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ РЕЖИМА СКЛЕИВАНИЯ ФАНЕРЫ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ СМОЛАМИ	49
5.1. Исследование влияния технологических факторов на прочность клееной фанеры, полученной на основе модифицированных КФС	49
5.2. Исследование влияния количества вводимых модификаторов на токсичность клееной фанеры	54
5.3 Оптимизация технологических параметров режима прессования	57
5.4. Выводы и рекомендации по результатам проведенных экспериментальных исследований	74
6. ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ	76
6.1. План производства и реализации продукции	77
6.2. План по издержкам производства.....	78
6.3. План «Труд и кадры»	81
6.4. План по прибыли и рентабельности.....	82
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ:.....	85
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	87

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Фанера – один из наиболее эффективных заменителей древесины, поэтому, как в настоящее время, так и в перспективе остается эффективным продуктом деревопереработки. Поэтому перед промышленностью ставятся задачи повышения качества продукции, совершенствованию технологии ее изготовления, рациональному использованию сырья, замене устаревшего и повышению технического уровня создаваемого оборудования.

В производстве фанеры в нашей стране наибольшее применение получили клеи на основе карбамидоформальдегидных смол (КФС) (около 83% от общего количества используемых синтетических смол) в связи с рядом положительных технологических, эксплуатационных и экономических факторов. Существенным недостатком этих клеев является их токсичность, обусловленная содержанием в них свободного формальдегида, и средняя водостойкость клеевых соединений, полученных на их основе. В последнее время требования, предъявляемые к фанерной продукции становятся более жестче. В ряде стран Западной Европы в законодательном порядке введен запрет на применение в жилищном строительстве и производстве мебели древесностружечных плит и фанеры, выделяющих в атмосферу формальдегид в количествах, превышающих 0,1 ppm (частиц CH_2O на миллион частиц воздуха), что соответствует концентрации формальдегида в воздухе в пределах 0,125 мг/м³[23,24, 55].

Поэтому получение фанеры с незначительным содержанием свободного формальдегида в процессе ее изготовления и эксплуатации за счет применения новых составов клеев на основе КФС является актуальной проблемой. В качестве модификаторов для КФС могут быть использованы полиароматические соединения с конденсированными ядрами - α - и β -нафтолы, применение которых рассмотрено в данной работе с целью снижения токсичности клеевых материалов и получения фанеры с повышенными физико-

механическими показателями. Знание закономерностей процесса образования клеевого соединения листов шпона модифицированными КФС дает возможность обоснования технологических параметров производства фанеры и дальнейшей рекомендации их к внедрению. Необходимость проработки темы обусловлена тем, что повышенные физико-механические показатели низкотоксичной клееной фанеры, полученной на основе применения в качестве связующего модифицированной КФС, позволят расширить область применения готовой продукции и прогнозировать высокий потребительский спрос.

Своевременность исследований по вопросу применения модификации синтетических смол в производстве фанеры подтверждается также следующим положением. Фанера, как и любой товар на рынке, проходит три стадии: завоевание рынка, насыщение рынка, спад спроса на данную продукцию. По оценкам специалистов, выпускаемая сейчас фанера (на основе карбамидо- и фенолоформальдегидных смол) проходит вторую стадию. Поэтому для обеспечения прогрессивного развития фанерного производства необходимо разрабатывать новые виды фанеры уже на этапе насыщения рынка. Повышение конкурентоспособности фанеры возможно за счет расширения ассортимента фанерной продукции, повышения ее качества, экономичности процесса изготовления.

Исследования, результаты которых обобщены в данной научно-исследовательской работе, выполнены в рамках плана научно-исследовательских работ кафедры «Технология деревообработки» Братского Государственного университета, а также на базе кафедры аналитической химии Иркутского Государственного университета.

Целью работы является разработка новых клеевых композиций и установление технологических режимов производства низкотоксичной клееной фанеры с улучшенными физико-механическими показателями на основе модифицированных нафтолами КФС.

1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА. ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ

1.1. Состояние и проблемы развития производства древесных клееных материалов на современном этапе

Ассортимент продукции, производимой фанерной подотраслью, разнообразен; он включает фанеру общего назначения, фанерные плиты, авиационную, бакелизированную, декоративную, экспортную фанеру, гнутоклееные детали, лущеный шпон и др.

Наиболее важными квалификационными признаками фанеры являются назначение, порода используемой древесины, формат и толщина, физико-механические свойства, наличие защитного или облицовочного покрытия и пр. [1]. Возможность производства различных видов клееной слоистой древесины с заранее заданными свойствами (высокая сопротивляемость изгибу, ударным воздействиям, стойкостью к климатическим и химическим воздействиям, коррозии, долговечность, гигиеничность и др.) в зависимости от назначения позволяет считать фанеру одним из незаменимых конструкционных материалов во многих отраслях народного хозяйства (промышленность, строительство, сельское хозяйство, транспорт).

В последнее время наблюдается увеличение объемов производства фанеры и изделий из шпона в фанерной отрасли России. По данным Центрального научно-исследовательского института фанеры (ЦНИИФ) объем производства фанеры в 2000 и 2001 г. составил соответственно 1506 и 1590 тыс. м³, в том числе большеформатной — 394,97 и 405; облицованной — 40 и 45,6; трудногорючей — 15 и 17; бакелизированной - 1,5 и 1,6; прочих видов - 70 и 86 тыс. м³. Годовой объем экспорта фанеры соответственно 1024 тыс. м³ (68 % от годового объема) и 1020 тыс. м³ (64 %) [2, 3]. Прогнозы на выпуск в 2015 г. - 2800 тыс. м³ [2, 4]. Увеличение объемов производства достигается в основном за счет реконструкции действующих и строительства новых предприятий, выпускающих фанерную продукцию, внедрения новых технологических

процессов, улучшения качества продукции, повышения уровня механизации и автоматизации производства. По данным ЦНИИФ на 01.11.2002., в России фанеру производят 55 предприятий [2].

С целью увеличения объема экспорта фанеры и удовлетворения растущего спроса на продукцию качественно новых видов – предприятия фанерной отрасли России в течение последних 5 лет осуществляют техническое перевооружение предприятий, обеспечивающее возможность увеличения объемов производства большеформатной фанеры, облицованной фанеры, прирезных черновых и чистовых заготовок и продукции других видов по заказам потребителей.

Прогнозируется дальнейшее увеличение объемов поставки фанеры из России на мировой рынок — в связи с некоторым замедлением роста объемов производства фанеры в Северной Америке и Юго-Восточной Азии. Основным конкурентом России на мировом рынке фанеры является Финляндия, производящая, в том числе и березовую фанеру — преимущественно из качественного российского фанерного кряжа.

Практически на всех фанерных предприятиях большое внимание уделяется вопросам восстановления и поддержания в рабочем состоянии действующего оборудования, его модернизации и замены. Закупка современного импортного оборудования и технически грамотное обслуживание - это самый простой и быстрый способ повышения технического уровня и эффективности производства. Однако не у всех фанерных предприятий хватает на это средств. В настоящее время имеется возможность осуществлять техническое перевооружение фанерного производства путем приобретения соответствующего отечественного оборудования и оборудования, производимого в странах ближнего зарубежья.

В фанерной промышленности остро стоит вопрос переработки отходов, при этом особое внимание уделяется получению экологически чистой продукции.

Большая часть клееной фанеры в России выпускается на карбамидоформальдегидных смолах (КФС), т.е. изготавливается фанера марки ФК [2,5,6]. Но выпуск продукции на этих смолах не удовлетворяет в полной мере современным экологическим требованиям. Токсичность КФС обусловлена наличием в них свободного формальдегида, имеющего очень низкое значение ПДК. Поэтому разработка новых карбамидоформальдегидных смол и составов клеев для получения фанеры пониженной токсичности является важной проблемой, которая становится особенно актуальной в связи с предстоящим вступлением России во Всемирную торговую организацию (ВТО).

Предприятия фанерной подотрасли России готовятся к переходу на выпуск продукции, отвечающей требованиям евростандарта EN 13986:2002 «Древесные плиты для применения в конструкциях. Характеристика, оценка соответствия и маркировка» и маркировку такой продукции зарубежным знаком соответствия CE [3,7]. Наличие на продукции этого знака свидетельствует о том, что она отвечает требованиям Директивы Евросоюза № 93/68/ЕС и ей обеспечена возможность свободного продвижения на рынки стран ЕС. Поэтому возникла необходимость доведения требований российских государственных стандартов к качеству фанеры (ГОСТ 3916.1-96 и ГОСТ 3916.2-96) до полного соответствия требованиям евростандарта, - путем внесения в вышеназванные ГОСТы существенных изменений и дополнений. Переход на маркировку продукции знаком соответствия CE потребует от предприятий значительных финансовых затрат. Для получения клееной древесной продукции, соответствующей требованиям евростандарта, необходимо разрабатывать новые клеевые композиции с повышенными физико-химическими показателями, новые условия и режимы прессования на основе применения новых составов клеев.

1.2. Основные синтетические смолы, применяемые для склеивания фанеры

В настоящее время в России для склеивания фанеры и других древесных материалов в основном применяются карбамидоформальдегидные смолы (около 83 %) для получения продукции средней водостойкости и фенолоформальдегидные смолы (17 %), позволяющие получать клеевые соединения повышенной водостойкости. [8, 9, 10].

1.2.1. Фенолоформальдегидные смолы

Клеевая древесная продукция, изготовленная на основе фенолоформальдегидных смол, обладает повышенной водостойкостью. Это является важным фактором при ее эксплуатации в переменных температурно-влажностных условиях и позволяет расширить области применения по сравнению с клееной продукцией на основе карбамидных смол. Материал, применяемый в строительстве, должен обладать повышенной прочностью и способностью противостоять переменным воздействиям влаги и тепла окружающей среды. К клееной продукции, изготовленной на основе фенолоформальдегидных смол, как строительному материалу, предъявляют повышенные санитарно-гигиенические требования. В качестве критерия гигиенической оценки материалов для токсичных химических веществ (фенол, формальдегид и др.), оказывающих отрицательное воздействие на организм человека, Министерством здравоохранения России установлены предельно допустимые концентрации содержания их в воздушной среде жилых и производственных помещений, а также в водной среде, которые сведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 - Предельно допустимые концентрации фенола и формальдегида

Наименование	Фенол	Формальдегид
ПДК среднесуточная в воздухе населенных мест, $\text{мг}/\text{м}^3$	0,003	0,003
ПДК в рабочей зоне, $\text{мг}/\text{м}^3$	0,3	0,5

Выделение токсичных веществ, в частности фенола и формальдегида, из готовых синтетических смол обусловлено содержанием их в свободном состоянии и наличии низкомолекулярных летучих соединений, метилольных и эфирных групп, а также способностью смол к деструкции под влиянием тепловых, механических и других воздействий. Учитывая повышение санитарно-гигиенических требований к синтетическим смолам и клееной продукции, на их основе в «ЦНИИФанеры» проводятся научно-исследовательские работы по созданию малотоксичных фенолоформальдегидных смол и соответственно клеевой продукции на их основе.

Большие заслуги в развитии теории образования и строения, а также промышленного производства фенолоформальдегидных смол принадлежат ученым Г.С.Петрову, С.П. Ушакову, А.А. Ваншейдту, И.П. Лосеву, С.В. Виноградовой, В.В. Коршаку, А.Ф. Николаеву, В.А. Попову, В.А. Сергееву, Е.Б. Тростянской, А.А. Берлину и другим. Их усилиями были разработаны научные основы химии и технологии феноло-формальдегидных смол и разнообразные материалы на их основе.

Исследованиями установлено, что выделение формальдегида или фенола из фанеры, а также из других клееных материалов в значительной степени определяется свойствами смол и условиями, при которых протекает их отверждение в процессе прессования [15,20,25]. Об исследовании влияния различных рецептур и режимов синтеза феноло-формальдегидных олигомеров на качество склеивания древесных материалов сообщил И.С. Генев (ВЛИ,

София). На основании полученных результатов доказано, что фанера и плиты, изготовленные на основе фенолоформальдегидных олигомеров имеют хорошие физико-механические показатели. Существенное значение на качество склеивания оказывает мольное соотношение формальдегида и фенола при синтезе. Получение фенолоформальдегидных смол с наиболее оптимальным комплексом адгезионно-когезионных свойств возможно при мольных соотношениях фенола с формальдегидом 1 : 2,5 и катализатора и фенола 0,75 : 1 (продолжительность нагревания при температуре 47,3 °С на первом этапе равна 90 мин.) [18,23,26,27].

На санитарно-гигиенические свойства клееных материалов из древесины значительно влияет содержание в смоле свободных фенола и формальдегида. Следует отметить, что фенолоформальдегидные смолы после отверждения обладают лучшими санитарно-гигиеническими показателями, чем карбамидоформальдегидные смолы, что объясняется спецификой поликонденсации фенола с формальдегидом. Однако в жидком виде, вследствие выделения паров фенола, работа с фенолформальдегидными смолами более опасна.

1.2.2. Карбамидоформальдегидные смолы

Карбамидоформальдегидные смолы являются низкомолекулярными олигомерными продуктами поликонденсации карбамида с формальдегидом. В промышленности при их производстве реакция поликонденсации протекает в основном в две стадии [24, 34, 35].

Первая стадия в виде химической реакции образования моно- и диметиловых соединений, при щелочно-каталитическом присоединении формальдегида к карбамиду показана ниже: