

ИВАНОВ ДАНИИЛ ВАЛЕРЬЕВИЧ

**Технология древесноволокнистых плит с использованием акцептора
формальдегида прямого и опосредованного действия**

05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы
дерева; химия древесины

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени кандидата технических наук

Работа выполнена на кафедре Технологии древесных и целлюлозных композиционных материалов ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова».

Научный руководитель: **Леонович Адольф Ануфриевич**
доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, заведующий кафедрой Технологии древесных и целлюлозных композиционных материалов ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова»

Официальные оппоненты: **Цветков Вячеслав Ефимович**
доктор технических наук, профессор, академик Российской академии естественных наук, профессор кафедры химии и химической технологии в лесном комплексе МФ ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана»

Шамаев Владимир Александрович
доктор технических наук, профессор кафедры древесиноведения ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова»

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет»

Защита диссертации состоится « 27 » декабря 2018 г. в 11-00 час. на заседании диссертационного совета Д 212.236.08 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» по адресу 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4, А-231.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте «Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна» по адресу Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4, А-231 (<https://gturp.spb.ru/>).

Автореферат разослан « ____ » _____ 2018 г.

Учёный секретарь диссертационного совета, доктор технических наук

Л. Г. Махотина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования За последние 10 лет в Российской Федерации наблюдается устойчивый рост производства древесных плит, в том числе древесноволокнистых плит (ДВП). В 2017 году объём выпуска ДВП увеличился на 8 % и составил 590,3 млн. м².

ДВП по сравнению с другими видами древесных плит обладают однородной структурой, имеют высокое качество поверхности и легче поддаются обработке, поэтому они являются более привлекательным материалом для производителей мебели и строителей. В производстве мебели особенно широко используются древесноволокнистые плиты средней плотности (ДВП СП) известные также под аббревиатурами MDF (англ. *medium density fiberboard*), МДФ и ПМВ. Далее в работе будет использоваться аббревиатура MDF, как наиболее точная, краткая и широко распространённая как в России, так и за рубежом.

Основным недостатком MDF является их повышенная токсичность. Основным путём снижения токсичности древесных плит называют использование меламина. Предлагается замена наиболее распространённой в промышленности синтетической смолы – карбамидоформальдегидной смолы (КФС) на менее токсичную меламинокарбамидоформальдегидную смолу (МКФС), однако её использование ведёт к существенному увеличению себестоимости продукции, поэтому целесообразно искать возможности снижения токсичности древесных плит, изготовленных с использованием КФС.

Известной альтернативой применению меламина и продуктов на его основе является модифицирование древесных плит акцепторами формальдегида. Хотя само слово акцептор (лат. *accipio* – «я принимаю, получаю») подразумевает объект, получающий что-либо от другого объекта (донора), на сегодняшний день в отрасли под акцепторами формальдегида понимают любые вводимые в плиту модификаторы, позволяющие снизить содержание формальдегида. Для создания научной базы использования акцепторов требуется на основании существующего опыта сформулировать к ним основные требования и выявить основные механизмы снижения содержания формальдегида.

Решение задач по поиску акцепторов, обеспечивающих снижение содержания формальдегида без ухудшения физико-механических свойств плит и выработка научных основ по применению акцепторов способствует выявлению эффективных способов производства древесных плит пониженной токсичности.

Степень проработки темы исследования Особенности использования акцепторов формальдегида в технологии древесных плит исследовали такие учёные как Варанкина Г.С., Васильев В.В., Войтова Т.Н., Гамова И.А., Леонович А.А., Мальков В.С., Разинков Е.М., Романов Н.М. В основном результаты исследований представлены в виде эмпирических обобщений.

Целью работы является изучение механизмов действия акцепторов формальдегида и подбор добавок, способных обеспечивать снижение содержания формальдегида в условиях технологии MDF без ухудшения физико-механических свойств плит.

Для достижения поставленной цели следует решить следующие **задачи**:

- классифицировать известные акцепторы формальдегида по механизму действия, сформулировать к ним базовые требования и выбрать добавки, наиболее подходящих для технологии MDF;
- исследовать механизмы действия выбранных акцепторов в условиях технологии MDF при разных способах введения в композицию;
- подобрать технологические режимы изготовления MDF при использовании выбранных акцепторов;
- разработать технологию изготовления химически безопасных MDF с использованием выбранных акцепторов.

Научная новизна работы

1. Выявлены основные механизмы действия существующих акцепторов формальдегида. Предложена классификация акцепторов по механизму действия. Для технологии MDF предложены акцепторы комплексного действия – дициандиамид и сульфат гуанилмочевины (СГМ).

2. Проведена оценка эффективности исследованных акцепторов по степени полноты взаимодействия акцептора и формальдегида. Количественно показано, что эффективные акцепторы имеют низкую степень химического взаимодействия с формальдегидом в условиях горячего прессования древесных плит.

3. Установлено, что исследуемые акцепторы при температуре внутреннего слоя древесных плит действуют главным образом по прямому механизму, т.е. непосредственно реагируют с формальдегидом. При температуре наружных слоёв они действуют по опосредованному механизму, т.е. подвергаются термопревращениям с образованием аммиака, который, в свою очередь взаимодействует с формальдегидом. В совокупности они реализуют комплексный механизм действия, т.е. объединяют прямой и опосредованный механизмы.

4. Доказано, что исследуемые акцепторы, введённые в композицию в составе связующего и отдельно от связующего действуют по разным механизмам. При нанесении на волокно отдельно от связующего они работают как акцепторы комплексного действия. При введении в плиту в составе связующего, они работают как модификаторы смолы, реагируя с гидроксиметильными группами КФ-олигомера во время отверждения.

5. Установлено, что введением в состав связующего прямого катализатора отверждения смолы, резко понижающего значение рН связующего, возможно компенсировать щелочную реакцию аммиака, образующегося при термопревращении акцептора формальдегида за счёт ускоренного отверждения смолы.

Теоретическая значимость работы Выявлены основные механизмы действия акцепторов формальдегида. Установлено, что механизм действия исследованных акцепторов зависит от способа их введения в композицию. Доказано, что при использовании акцепторов, образующих аммиак в ходе горячего прессования, необходимо вводить в связующее прямые катализаторы отверждения КФС для сохранения прочности плит.

Практическая значимость работы

1. Найден способ снижения токсичности MDF с использованием акцепторов формальдегида без ухудшения физико-механических свойств плит.

2. Разработана технология изготовления MDF пониженной токсичности с использованием акцепторов формальдегида комплексного действия.

Методология и методы исследования В работе применяли стандартные и оригинальные физико-механические, физико-химические и химические методы исследования сырья, материалов и лабораторных образцов древесных плит. Использовали метод моделирования для проверки работоспособности исследуемых добавок при разных температурных условиях слоёв MDF. Для исследования образцов MDF и отверждённой КФС применены методы твёрдотельной ЯМР-спектроскопии ^{13}C .

Положения, выносимые на защиту

1. Классификация акцепторов по механизму действия.
2. Механизм действия дициандиамида как акцептора формальдегида в условиях технологии MDF и его влияние на физико-механические свойства плит.
3. Физико-химические свойства КФС, совмещённой с дициандиамидом и сульфатом гуанилмочевины.
4. Влияние сульфата гуанилмочевины на физико-механические свойства MDF при разных способах введения в композицию.
5. Технология производства MDF с использованием акцепторов формальдегида комплексного действия и прямого катализатора отверждения КФС.

Степень достоверности Достоверность полученных результатов основывается на применении разнообразных методов исследования и статистической обработке результатов эксперимента при доверительной вероятности $P = 0,95$. Математическую обработку проводили с использованием прикладных программ «Excel». Адекватность полученных зависимостей подтверждали с помощью критериев Стьюдента и Фишера.

Апробация результатов Материалы работы доложены на международных научно-практических конференциях «Древесные плиты: теория и практика» (г. Санкт-Петербург, 2017 г), «Состояния и перспективы развития производства древесных плит» (г. Обнинск, 2018 г).

Публикации по работе По результатам исследований опубликовано 5 работ, включая 2 статьи в журналах, входящих в перечень, утверждённый ВАК РФ и 1 патент на изобретение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, показана степень её разработанности; определены цели и задачи работы; сформулирована научная новизна работы, обозначена её теоретическая и практическая значимость; приведена методология исследования; представлены основные положения, выносимые на защиту, обоснована достоверность результатов исследования.

В первой главе приведён обзор существующих способов снижения токсичности древесных плит. Предложена классификация акцепторов формальдегида по механизму действия. Условно можно выделить акцепторы физического действия (сорбенты) и акцепторы химического действия (реагенты). Реагенты, в свою очередь, можно разделить на акцепторы прямого действия, которые непосредственно

реагируют с формальдегидом и акцепторы опосредованного действия, которые в условиях горячего прессования подвержены термопревращениям с образованием продуктов, вступающих в химическое взаимодействие с формальдегидом. Предположено существование комплексного механизма у соединений, совмещающих прямой и опосредованный механизмы. В качестве акцептора комплексного действия предложен дициандиамид и его производные (соли гуанилмочевины).

Во второй главе приведены методики экспериментов и анализов.

В третьей главе описано исследование снижения токсичности MDF с использованием акцепторов формальдегида. Исследовали термотрещивания дициандиамида при температурах внутреннего и наружных слоёв плиты. Способность дициандиамида выделять аммиак устанавливали путём определения азота после выдержки навески при 130 °С и 220 °С (таблица 1).

Таблица 1 – Влияние термообработки на содержание азота в дициандиамиде

Время выдержки, мин	Массовая доля азота, % после термообработки, °С		Исходный дициандиамид
	130	220	
15	63,4	58,4	66,4
30	62,0	56,0	

После термообработки дициандиамида при 220 °С наблюдается уменьшение содержания азота на 8 % для препаратов, полученных при выдержке в течение 15 мин и на 10 % для препаратов, полученных при выдержке в течение 30 мин, что косвенно свидетельствует об образовании аммиака. Небольшое количество аммиака образуется также в ходе выдержки при 130 °С.

Превращения дициандиамида в условиях изготовления MDF изучали на моделях в виде образцов плит толщиной 4 мм, изготовленных при температуре греющих плит пресса 130 °С для моделей внутреннего слоя и 220 °С для моделей наружных слоёв. Изготовленные образцы исследовали с помощью спектров твёрдотельного ЯМР ^{13}C (рисунок 1).

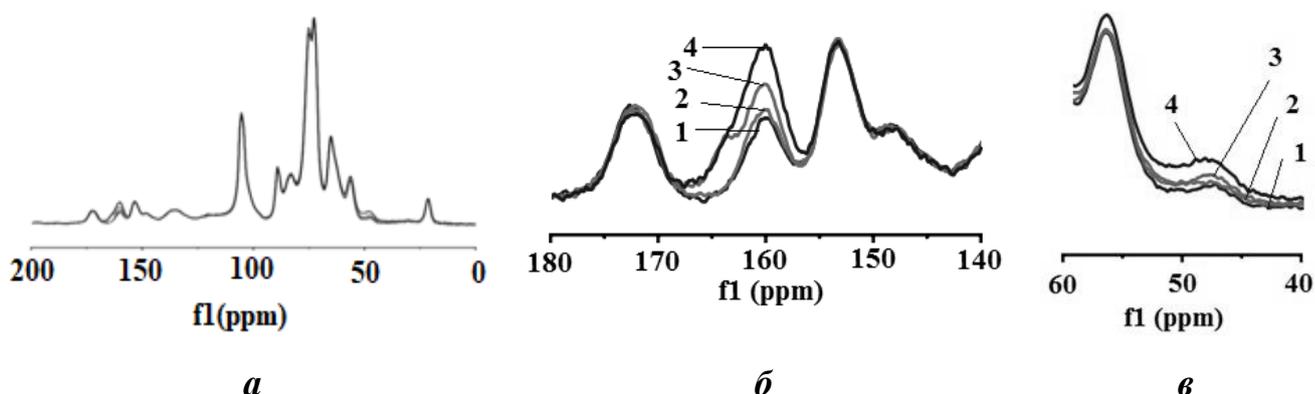


Рисунок 1. ЯМР спектры образцов MDF: а – общий спектр; б – спектр, увеличенный в области 140... 180 ppm; в – спектр, увеличенный в области 40... 60 ppm; 1 – образцы без акцептора, изготовленные при 130 °С; 2 – образцы без акцептора, изготовленные при 220 °С; 3 – образцы с акцептором, изготовленные при 130 °С; 4 – образцы с акцептором, изготовленные при 220 °С

О термопревращении дициандиамида свидетельствует увеличение площади пика в области 160 ppm, где локализованы карбонильные группы. При температуре наружных слоёв резкое увеличение количества карбонильных групп может служить подтверждением образования аммелида и аммиака. При температуре внутреннего слоя возможно превращение дициандиамида с образованием гуанилмочевины. О реакции дициандиамида и продуктов его превращения с формальдегидом свидетельствует увеличение площади пика 55...60 ppm, где локализованы гидроксиметильные группы. Важно, что как при 130 °С, так и при 220 °С дициандиамид может действовать и по прямому и по опосредованному механизмам.

При температуре наружных слоёв дициандиамид связывает 58 % формальдегида, а при температуре внутреннего слоя только 15 % (таблица 2). Низкая эффективность акцептора для внутреннего слоя обусловлено низкой скоростью реакции при 130 °С по сравнению с 220 °С и недостаточным фазным контактом реакции между дициандиамидом и формальдегидом.

Таблица 2 – Свойства древесноволокнистых плит средней плотности, изготовленных при температуре прессования 130 °С и 220 °С

Наименование показателя	Значение показателя			
	образцы без дициандиамида		образцы с дициандиамидом	
	130 °С	220 °С	130 °С	220 °С
ρ , кг/м ³ , кг/м ³	850	842	856	844
$\sigma_{изг}$, МПа	44	52	39	54
ΔS , %	28	30	33	36
E_{ϕ} , мг/100 г плиты	34,3	15,4	29,1	6,5

Исследовали влияние дициандиамида на свойства MDF (таблица 3) плотностью 700 кг/м³ и толщиной 10 мм при разных способах нанесения акцептора на волокно: в составе связующего и отдельно от связующего. При введении акцептора в составе связующего наблюдается незначительное ухудшение основных свойства MDF, при этом содержание формальдегида снижается только на 19 %. Для эффективного снижения токсичности (более чем на 30 %) следует вводить дициандиамид отдельно от связующего, однако в таком случае значительно ухудшаются все базовые свойства плит.

Таблица 3 – Свойства древесноволокнистых плит средней плотности, изготовленных при разных способах нанесения дициандиамида на волокно

Наименование показателя	MDF при нанесение дициандиамида на волокно		MDF без добавок
	отдельно от связующего	в составе связующего	
ρ , кг/м ³	715 ± 20	717 ± 14	696 ± 22
$\sigma_{изг}$, МПа	18,2 ± 1,4	18,9 ± 1,6	21,5 ± 2,2
σ_{\perp} , МПа	0,21 ± 0,06	0,35 ± 0,03	0,42 ± 0,05
ΔS , %	43 ± 2	35 ± 1	30 ± 2
$E_{упр}$, МПа	2500 ± 250	2850 ± 250	2400 ± 250
E_{ϕ} , мг/100 г плиты	6,75 ± 0,7	9,1 ± 0,3	11,2 ± 0,6

Исследовали зависимость содержания формальдегида в MDF и прочности при изгибе от температуры прессования (t , °C), удельного времени прессования (τ , мин/мм) и массовой доли дициандиамида в композиции (q , % от массы абс. сух. смолы). Для этого проводили эксперимент с использованием униформ-ротатбельного плана третьего порядка (таблица 4). Дициандиамид наносили на волокно отдельно от связующего, поскольку при таком способе нанесения была достигнута наименьшая токсичность MDF.

Таблица 4 – Значение верхнего, нижнего и центрального уровней факторов с интервалами варьирования

Наименование	Фактор		Уровни фактора			Интервал
	Обозначение		нижний	верхний	центральный	
	натуральное	кодированное				
Температура, °C	t	x_1	220	240	230	20
Время, мин/мм	τ	x_2	0,3	0,5	0,4	0,2
Масс доля, %	q	x_3	5	15	10	10

Полученные математические модели описываются уравнениями регрессии:

$$E_{\phi} = -96,1 + 1,0518 \cdot t - 31,27 \cdot \tau + 0,115 \cdot q - 0,00254 \cdot t^2 - 9,55 \cdot \tau^2 + 0,0011 \cdot q^2 + 0,09 \cdot t \cdot \tau - 0,0018 \cdot t \cdot q + 0,443 \cdot \tau \cdot q \quad (1)$$

$$\sigma_{\text{изг}} = -296 + 2,583 \cdot t + 224,4 \cdot \tau - 1,65 \cdot q - 0,00505 \cdot t^2 + 17 \cdot \tau^2 + 0,0017 \cdot q^2 - 1,136 \cdot t \cdot \tau + 0,0038 \cdot t \cdot q + 1,381 \cdot \tau \cdot q. \quad (2)$$

Установили, что содержание формальдегида в MDF уменьшается с увеличением массовой доли дициандиамида в композиции, при повышении температуры

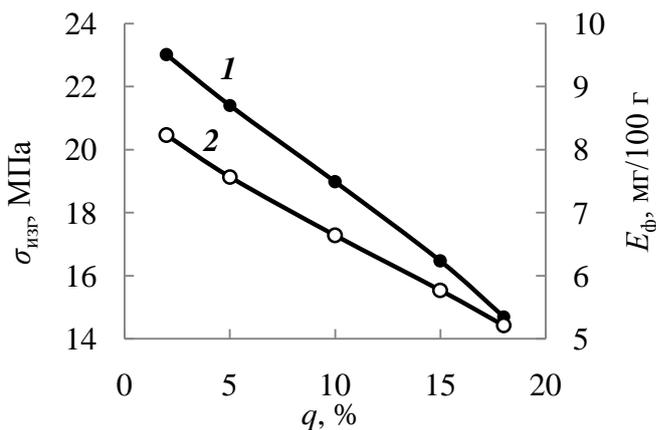
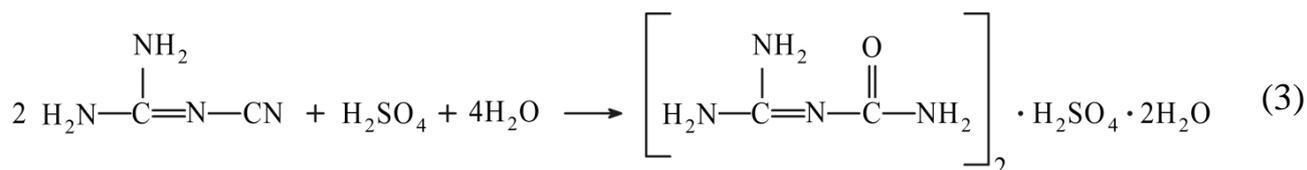


Рисунок 2. Зависимость прочности при изгибе (1) и содержания формальдегида в MDF (2) от содержания дициандиамида

прессования и увеличении удельного времени прессования, однако снижение токсичности сопровождается падением прочности. Требуемую стандартом прочность можно получить при $t = 230$ °C и $\tau = 0,23$ мин/мм, однако содержание формальдегида более 8 мг/100 г плиты (рисунок 2).

Образование аммиака при введении дициандиамида отдельно от связующего приводит к ухудшению свойств MDF. Чтобы компенсировать щелочную реакцию аммиака приняли решение превратить дициандиамид в соль гуанилмочевины через реакцию с серной кислотой

(реакция 3). Предположили, что при сохранении способности образовывать аммиак, она будет препятствовать повышению значения pH парогазовой смеси.



Синтезировали сульфат гуанилмочевины (СГМ) при разных мольных соотношениях дициандиамида : серная кислота (Д : СК) и исследовали влияние полученных добавок на основные свойства карбамидного связующего (таблица 5).

Таблица 5 – Основные свойства карбамидного связующего, полученные при введении дициандиамида и сульфата гуанилмочевины

Добавка	Д : СК	pH добавки	pH связующего	$\tau_{\text{отв}}$, с	g, ч	$E_{\text{ф}}$, мг/100 г плиты
Дициандиамид	–	8,04	7,00	88 ± 2	>7	$10,0 \pm 0,2$
СГМ-0,1	1 : 0,1	5,83	6,44	73 ± 1	>7	$10,2 \pm 0,3$
СГМ-0,2	1 : 0,2	5,49	6,25	69 ± 2	>7	$10,2 \pm 0,4$
СГМ-0,3	1 : 0,3	5,12	6,10	65 ± 2	>7	$10,5 \pm 0,1$
СГМ-0,4	1 : 0,4	4,68	6,00	60 ± 1	>7	$10,8 \pm 0,3$
СГМ-0,5	1 : 0,5	3,84	5,86	55 ± 1	6...7	$11,1 \pm 0,2$
Связующее без добавок	–	–	6,86	61 ± 2	>7	$17,0 \pm 0,3$

Все исследуемые добавки, кроме дициандиамида, имеют слабокислую или кислую реакции, поэтому при их введении значение pH связующего падает. Однако дальнейшее увеличение кислотности во времени замедляется; кинетику процесса можно наблюдать на примере добавки СГМ-0,2. На рисунке 3 видно, что при введении добавки изначально происходит заметное падение значения pH, однако спустя пять часов с начала эксперимента этот показатель становится таким же, как и у связующего без добавок, а спустя семь часов значение pH связующего без добавок становится ниже, чем у связующего с СГМ-0,2.

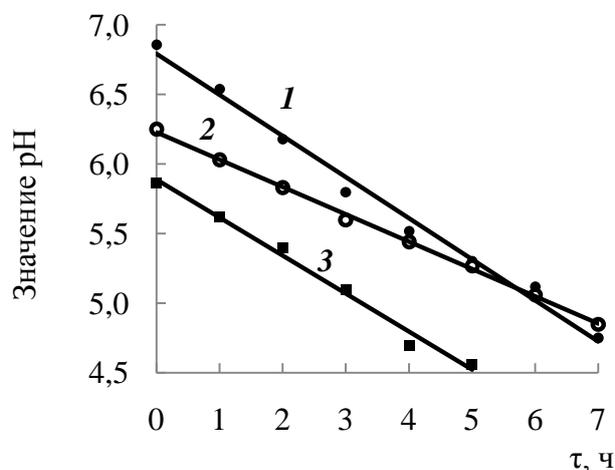


Рисунок 3. Изменение значения pH карбамидного связующего в течение времени: 1 – связующее без добавок; 2 – связующее с СГМ-0,2; 3 – связующее с СГМ-0,5.

уравнениям находили значение pH спустя 5 часов ($\tau = 5$ ч) с начала эксперимента, поскольку в течение этого времени должна сохраняться жизнеспособность связующего в производстве.

Рассчитали скорость увеличения кислотности (V_{pH} , pH/ч). Для получения точных значений были построены прямые зависимости pH от времени и найдены их уравнения (таблица 6). По

Таблица 6 – Уравнения зависимости значения рН связующего от времени

Наименование добавки	Уравнение зависимости рН от τ	$\nu_{\text{рН}}$
Дициандиамид	$\text{рН} = -0,196\tau + 6,99$	0,20
СГМ-0,1	$\text{рН} = -0,207\tau + 6,37$	0,21
СГМ-0,2	$\text{рН} = -0,196\tau + 6,23$	0,20
СГМ-0,3	$\text{рН} = -0,210\tau + 6,07$	0,22
СГМ-0,4	$\text{рН} = -0,209\tau + 5,97$	0,21
СГМ-0,5	$\text{рН} = -0,273\tau + 5,89$	0,27
Связующее без добавок	$\text{рН} = -0,295\tau + 6,79$	0,30

Установили, что при введении дициандиамида, СГМ-0,1, СГМ-0,2, СГМ-0,3 и СГМ-0,4 значение показателя $\nu_{\text{рН}}$ значительно уменьшается по сравнению с СГМ-0,5, что объясняется химическим взаимодействием остаточного дициандиамида, присутствующего во вводимой добавке, с кислотой, образующейся при работе катализатора отверждения.

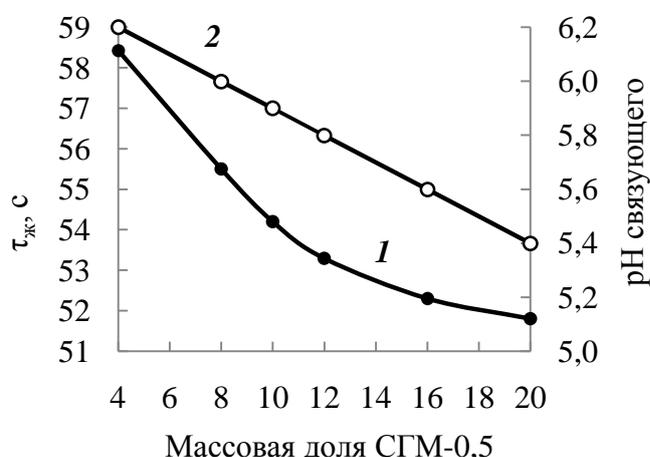


Рисунок 4. Зависимость времени отверждения смолы (1) и значения рН связующего (2) от содержания добавки СГМ-0,5

наблюдается снижение содержание свободного формальдегида в смоле на 39 % и снижение содержания гидроксиметильных групп на 5 %. При этом негативного действия на процесс отверждения смолы не оказывается, о чём свидетельствует не изменившаяся прочность клеевого шва (таблица 7).

Таблица 7 – Физико-химические свойства карбамидоформальдегидной смолы, совмещённой с добавкой СГМ-0,5

Наименование показателя	КФС с СГМ-0,5	КФС без добавок
Время отверждения, с	55 ± 1	61 ± 1
Массовая доля свободного формальдегида, %	0,10	0,15
Массовая доля гидроксиметильных групп, %	9,82	10,31
Прочность клеевых швов, МПа	2,35	2,35
Условная вязкость по ВЗ-4, с	16,2	15,8
Жизнеспособность, ч	6...7	>7

При синтезе СГМ-0,5 реакция между дициандиамидом и серной кислотой протекает эквимолярно, поэтому он не содержит остаточного дициандиамида и практически не уменьшает $\nu_{\text{рН}}$. Время отверждения смолы зависит как от значения рН вводимой добавки, так и от скорости падения значения рН связующего.

Для дальнейших исследований выбрали СГМ-0,5, поскольку при его введении получили лучшее время отверждения смолы (рисунок 4) и хорошую жизнеспособность связующего.

При совмещении КФС с СГМ-0,5

Были сняты спектры твёрдотельного ЯМР ^{13}C отверждённых образцов КФС (рисунок 5). Установили, что при введении СГМ-0,5 в связующее в отверждённой смоле растёт количество карбонильных групп и метиленовых связей. Увеличение количества метиленовых связей является косвенным подтверждением взаимодействия добавки с функциональными группами КФС. В таком случае сшивки между макромолекулами КФ-олигомера образуются не только через реакцию между гидроксиметильными группами, но и через взаимодействие с аминогруппами СГМ-0,5. Таким образом, находясь в составе связующего, СГМ-0,5 действует как модификатор смолы, ускоряющий её отверждение и встраивающийся в её структуру.

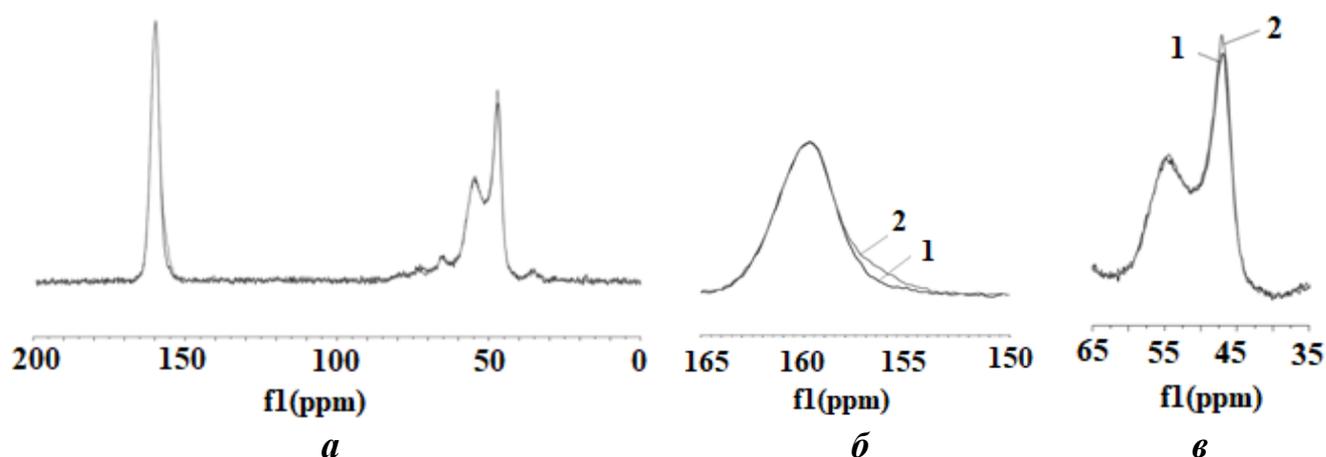


Рисунок 5. Спектры образцов отверждённой карбамидоформальдегидной смолы: а – общий спектр, б – спектр увеличенный в области 150...165 ppm, в – спектр, увеличенный в области 35...65 ppm; 1 – смола без добавок, 2 – смола с добавкой СГМ-0,5

Исследовали влияние СГМ-0,5 на свойства MDF при разных способах введения в композицию (таблица 8). Модификатор наносили на волокно тремя способами: в составе связующего, отдельно от связующего и комбинированно. При комбинированном введении СГМ-0,5 одну половину наносили на волокно в составе связующего, а другую отдельно от связующего.

Таблица 8 – Свойства древесноволокнистых плит средней плотности, изготовленных при разных способах нанесения модификатора СГМ-0,5 на волокно

Наименование показателя	MDF при нанесении СГМ-0,5 на волокно		
	отдельно от связующего	в составе связующего	комбинированно
ρ , кг/м ³	690 ± 22	702 ± 18	708 ± 16
$\sigma_{изг}$, МПа	17,5 ± 1	22,4 ± 1	22,7 ± 0,5
σ_{\perp} , МПа	0,29 ± 0,04	0,43 ± 0,04	0,48 ± 0,08
ΔS в воде, %	44 ± 2	38 ± 1	36 ± 2
$E_{упр}$, МПа	2700 ± 200	2900 ± 200	2700 ± 200
E_{ϕ} , мг/100 г плиты	6,8 ± 0,2	8,6 ± 0,3	7,2 ± 0,5

Установили, что при введении акцептора отдельно от связующего содержание формальдегида падает на 37 %, однако ухудшаются практически все базовые свойства плит. При введении СГМ-0,5 в составе связующего содержание формальдегида снижается только на 20 %, однако свойства MDF не ухудшаются. При комбинированном введении модификатора получается сохранить исходные свойства MDF и снизить содержания формальдегида более чем на 30 %.

Кислотный остаток СГМ-0,5 при введении модификатора отдельно от связующего не способен компенсировать щелочную реакцию аммиака, так как, находясь на поверхности древесных частиц в твёрдой фазе, акцептор практически не взаимодействует с КФС и не может ускорять её отверждение. В то же время аммиак, являясь газом, заполняет весь объём плиты и замедляет падение значения рН связующего. При введении СГМ-0,5 в составе связующего аммиака не образуется, поэтому прочность не падает, но токсичности снижается незначительно. При комбинированном введении, находящийся в составе связующего СГМ-0,5 ускоряет отверждение смолы, поэтому аммиак, образующийся при работе акцептора, введённого отдельно от смолы, снижает токсичность, но не ухудшает прочность.

Исследовали зависимость содержания формальдегида в MDF и прочности при изгибе от температуры прессования (t , °C), массовой доли СГМ-0,5, введённого в составе связующего (q_1 , %) и массовой доли СГМ-0,5, введённого отдельно от связующего (q_2 , %). Для этого проводили эксперимент с использованием униформ-ротатбельного плана третьего порядка (таблица 9).

Таблица 9 – Значение верхнего, нижнего и центрального уровней факторов с интервалами варьирования

Наименование	Фактор		Уровни фактора			Интервал
	Обозначение	Обозначение	нижний	верхний	центральный	
Температура, °C	t	x_1	220	240	230	20
СГМ с КФС, %	q_1	x_2	3	7	5	4
СГМ отдельно, %	q_2	x_3	3	7	5	4

Полученные математические модели описываются уравнениями регрессии:

$$E_{\phi} = -142,3 + 1,399 \cdot t + 0,83 \cdot q_1 + 0,135 \cdot q_2 - 0,003191 \cdot t^2 + 0,005 \cdot q_1^2 + 0,025 \cdot q_2^2 - 0,0055 \cdot t \cdot q_1 - 0,003 \cdot t \cdot q_2 + 0,046 \cdot q_1 \cdot q_2 \quad (4)$$

$$\sigma_{\text{изг}} = -884 + 8,09 \cdot t - 0,85 \cdot q_1 - 4,27 \cdot q_2 - 0,01805 \cdot t^2 - 0,31 \cdot q_1^2 - 0,27 \cdot q_2^2 + 0,0089 \cdot t \cdot q_1 + 0,02 \cdot t \cdot q_2 + 0,35 \cdot q_1 \cdot q_2. \quad (5)$$

С увеличением массовой доли СГМ-0,5 вне зависимости от способа введения добавки содержание формальдегида в MDF снижается (рисунок 5, а). Наибольшая прочность плит достигается при равных q_1 и q_2 . На рисунке 5, б видно, что с увеличением q_2 прочность растёт до тех пор, пока q_2 не становится равным q_1 , а затем наблюдается её падение.

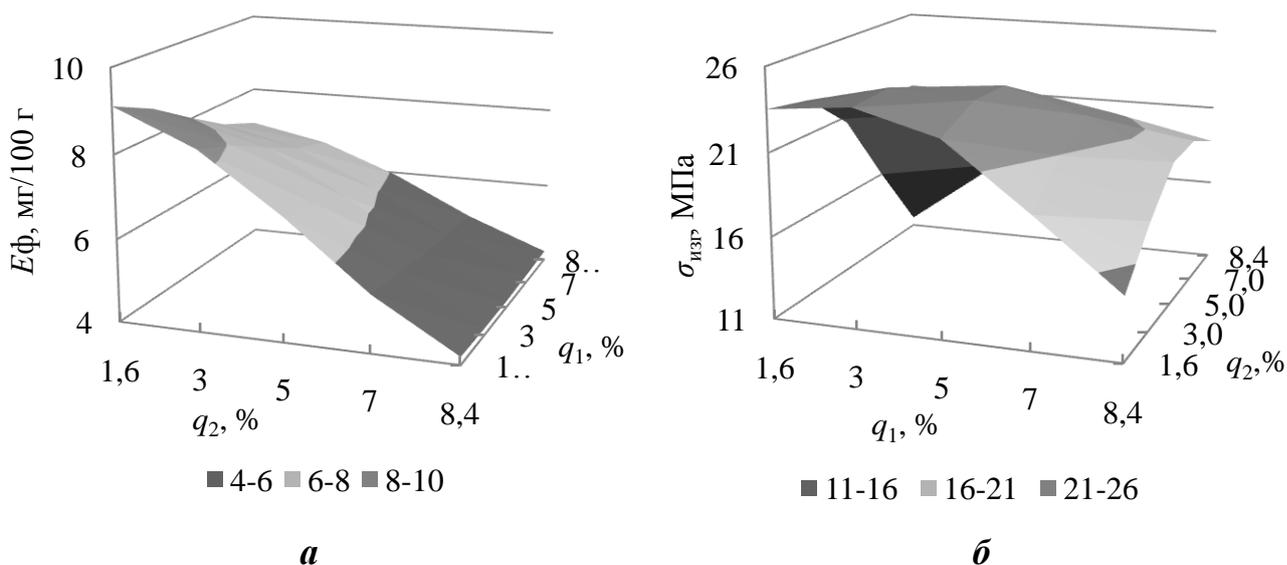


Рисунок 6. Зависимость содержания формальдегида (а) и прочности при изгибе (б) от массовой доли СГМ-0,5, введённого комбинированным способом

Согласно данным трёхфакторного эксперимента наилучшие свойства получены у плит, изготовленных при температуре прессования 230 °С, когда $q_1 = q_2$. На рисунке 7 видно, что лучшее сочетание прочности при изгибе и содержания

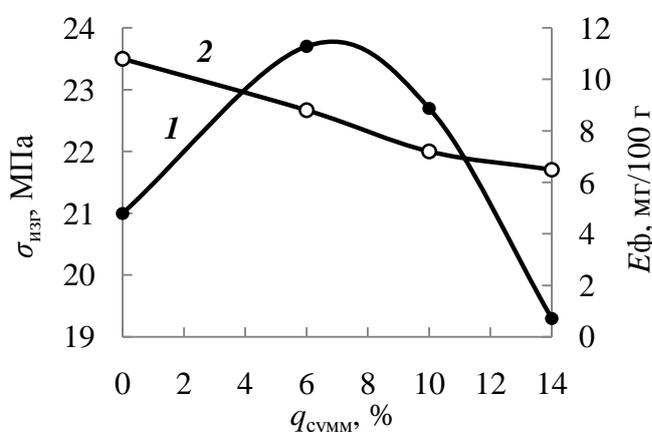


Рисунок 7. Зависимость прочности при изгибе (1) и содержания формальдегида в (2) от массовой доли СГМ-0,5 введённого комбинированным способом

формальдегида достигается при суммарном содержании модификатора ($q_{\text{сумм}}$, %) – 10 %.

Использование модификатора СГМ-0,5 позволяет изготавливать MDF класса эмиссии E1 без ухудшения физико-механических свойств плит. С целью получения MDF класса эмиссии E0,5 рецептуру композиции скорректировали: расчётную плотность плит увеличили до 800 кг/м³, массовую долю КФС уменьшили до 10 % от массы абс. сух. древесины; массовые доли отвердителя и модификатора остались неизменными. Горячее прессование проводили при температуре 230 °С, удельном времени 0,3 мин/мм толщины. Плиты, изготовленные с использованием СГМ-0,5 сравнивали с плитами без модификаторов (таблица 10). При определении содержания формальдегида в модифицированных MDF помимо метода WKI использовали перфораторный метод по ГОСТ 27678-2014; испытания перфораторным методом проводили сотрудники лаборатории ЗАО «Завод Невский Ламинат».

Таблица 10 – Свойства древесноволокнистых плит средней плотности, изготовленных по скорректированной рецептуре

Наименование показателя	Значение показателя	
	Плиты с модификатором СГМ-0,5	Плиты без модификатора
ρ , кг/м ³	808	810
$\sigma_{изг}$, МПа	33,8	31,6
σ_{\perp} , МПа	0,65	0,61
ΔS за 24 ч, %	30,1	31,4
$E_{ф}$, мг/100 г (по WKI)	3,8	5,2
$E_{ф}$, мг/100 г (по перфоратору)	3,7	–

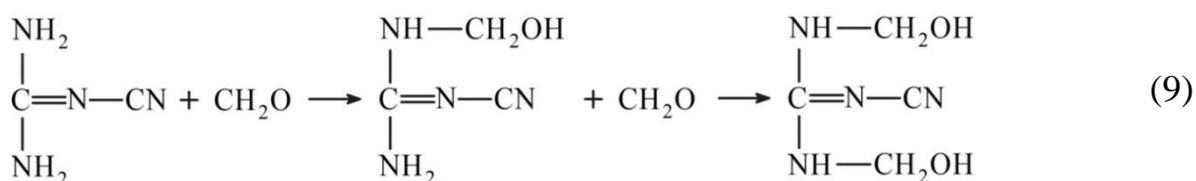
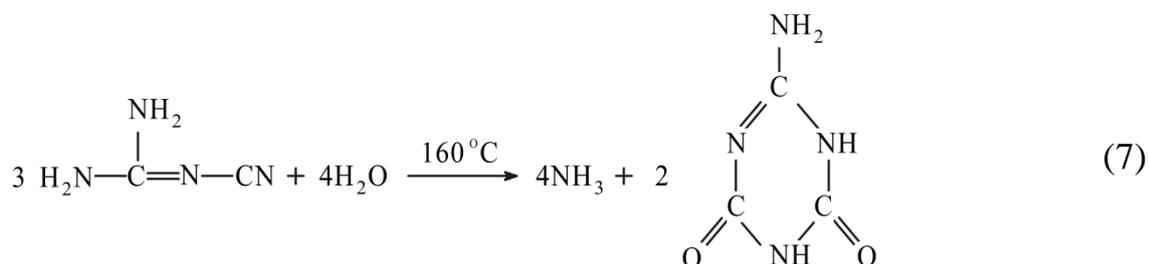
Оценку химического взаимодействия акцептора и формальдегида давали через степень полноты взаимодействия (i), выраженную в процентах.

$$i = \frac{Ml_a \cdot (E_{ф.к.} - E_{ф.р.})}{m_a \cdot n \cdot 30,03 \cdot 1000} \cdot 100, \quad (6)$$

где Ml_a – молярная масса акцептора, г/моль; $E_{ф.к.}$ – содержание формальдегида в образце без акцептора, мг/100 г; $E_{ф.р.}$ – содержание формальдегида в образце с акцептором, мг/100 г; m_a – масса акцептора в 100 г плиты, г; n – теоретически максимальное количество формальдегида, которое может прореагировать с акцептором по мольному соотношению.

Оценивали i для дициандиамида при температуре внутреннего и наружных слоёв плиты. Для образцов, изготовленных при 130 °С, за основу был взят химизм, представленный в реакции (9), а для образцов, изготовленных при 220 °С в реакциях (7) и (8). Так при температуре внутреннего слоя $i = 0,48$ %; при температуре наружных слоёв $i = 0,89$ %.

Полученные результаты подтверждают, что потенциал химических реакций используется крайне слабо даже при самых благоприятных условиях. Даже в случае полного связывания формальдегида ($E_p = 0$) в образцах, моделирующих внутренний слой, i останется низким и составит 3,1 %.



Протекание реакций в условиях образования древесной плиты сильно подвержено диффузионным и кинетическим ограничениям. Первые определяются отсутствием однородности реакционной среды и низким фазовым контактом реакции, в то время как вторые обусловлены малым временем выдержки плиты в прессе. Однако ставить под сомнение эффективность использования акцепторов формальдегида как способа снижения токсичности древесных плит из-за сильного отставания химического взаимодействия от эквиволярного по технико-экономическим причинам не разумно

В четвёртой главе представлена технология производства MDF пониженной токсичности с использованием модификатора СГМ-0,5.

В пятой главе приведены данные об экономической эффективности производства MDF по разработанной технологии.

Основные выводы

1. Выявлены основные механизмы действия существующих акцепторов формальдегида. Выделены акцепторы физического действия (сорбенты), связывающие формальдегид по механизму сорбции и акцепторы химического действия (реагенты), которые вступают в химическую реакцию с формальдегидом с образованием безвредных продуктов. Акцепторы-реагенты, в свою очередь, предлагается разделить на акцепторы прямого действия, которые непосредственно реагируют с формальдегидом, акцепторы опосредованного действия, которые в условиях горячего прессования подвержены термопревращениям с образованием продуктов, способных взаимодействовать с формальдегидом, и акцепторы комплексного действия, которые совмещают прямой и опосредованный механизмы. Установлено, что для технологии древесноволокнистых плит средней плотности больше подходят акцепторы комплексного действия – дициандиаמיד и продукт его взаимодействия с серной кислотой – сульфат гуанилмочевины.

2. Доказано, что дициандиаמיד и сульфат гуанилмочевины действуют по разным механизмам при разных способах введения в композицию. При введении отдельно от связующего они действуют как акцепторы комплексного действия, образуя аммиак при температуре наружных слоёв и связывая формальдегид по реакции с аминогруппами при температуре внутреннего слоя. При введении в составе связующего они реагируют с функциональными группами КФ-олигомера во время отверждения КФС, таким образом, действуя как модификатор смолы.

3. При изготовлении MDF пониженной токсичности предложено использовать сульфат гуанилмочевины, синтезированный при мольном соотношении дициандиаמיד : серная кислота 1 : 0,5. Изготавливать плиты толщиной 10 мм и плотностью 800 кг/м³ предлагается при удельном времени прессования 0,3 мин/мм толщины, температуре греющих плит пресса 230 °С. Содержание формальдегида в плитах при массовой доле связующего в композиции 10 % от абс. сух. волокна и массовой доле модификатора – 10 % от массы абс. сух. смолы составляет 3,8 мг/100 г плиты.

4. Проведена оценка эффективности исследованных акцепторов по степени полноты взаимодействия акцептора и формальдегида. Количественно показано,

что известные акцепторы имеют низкую степень химического взаимодействия с формальдегидом в условиях горячего прессования древесных плит.

Результаты диссертации представлены в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК для опубликования основных результатов диссертации:

1. Тимофеев, И.В. Использование модифицированного лигнина для снижения токсичности древесных плит / И.В. Тимофеев, Д.В. Иванов, А.А. Леонович, С.М. Крутов // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии.-2018.- Вып. 222. - С. 240–253.

2. Иванов, Д.В. О механизмах действия и способах оценки эффективности акцепторов формальдегида в древесных плитах / Д.В. Иванов, А.А. Леонович, А.С. Мазур // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии.-2018.- Вып. 222. - С. 263–275.

3. Патент № 2666759 РФ, МПК В27N 3/00. Состав для изготовления низко-токсичных древесноволокнистых плит на основе аминокформальдегидного связующего, включающий сульфат гуанилмочевины как акцептор формальдегида / Леонович А.А., Иванов Д.В. – № 2017143314/13. Заявл. 11.12.2017; Опубл. 12.09.2018. Бюл. № 26

Прочие публикации:

4. Леонович, А.А. К вопросу минимизации содержания формальдегида в древесных плитах / А.А. Леонович, Д.В. Иванов // Древесные плиты: теория и практика / Под редакцией А.А. Леоновича: 20-я Междунар. науч.-прак. конф., 15–16 марта 2017 г. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2017. – С. 27–31.

5. Иванов, Д.В. Изготовление химически безопасных древесноволокнистых плит с использованием дициандиамида как акцептора формальдегида / Д.В. Иванов, А.А. Леонович, М.Д. Силичева // Состояние и перспективы развития производства древесных плит / Под редакцией Е.П. Гнутовой: сборник докладов 21-ой международной научно-практической конференции 21–22 марта 2018 г. – Балабаново, 2018. – С. 120-128.