

Лекція 7.

Тема. Загальна характеристика аміносмола.

План.

1. Технологічні характеристики аміносмола. Їх переваги та недоліки.
2. Области використання амінопластів.
3. Зменшення токсичності аміносмола.

1. Технологічні характеристики аміносмола. Їх переваги та недоліки.

Завдяки низькій вартості, багатій сировинній базі та виключно цінним технологічними і фізико-хімічними властивостям карбамідо- та меламіноформальдегідні смоли отримали широке і різноманітне застосування в сучасній техніці і побуті.

На даний час половина всього світового виробництва термореактивних смола припадає на КФС і МФС. Найбільше в світі з аміносмола виробляють карбамідоформальдегідних, меламіноформальдегідних смола та карбамідо-меламіноформальдегідних смола, які є їх сумішшю або співполімером.

Основними технологічними **перевагами** карбамідоформальдегідних смола є висока адгезійна здатність, велика швидкість затверднення при кімнатній температурі у присутності кислотних каталізаторів мінерального і органічного походження, низька в'язкість при високій концентрації і температурі, хороша сумісність з мінеральними наповнювачами і водорозчинними модифікаторами, стабільність при зберіганні, що забезпечує можливість регулювання в'язкості, розчинність у воді в стані початкових олігомерів, безбарвність, світлостійкість, твердість, високий дуговий опір.

Разом з тим КФС мають суттєві **недоліки**: низька водо-, кислото- та термостійкість, крихкість, усадка (небажане зменшення лінійних розмірів і об'єму матеріалів внаслідок втрати ними вологи, ущільнення, твердіння чи інших фізико-хімічних процесів) і токсичність, зумовлена підвищеним вмістом вільного формальдегіду. КФС, отримані при конденсації сечовини і формальдегіду у водному середовищі, не розчиняються в спиртах і маслах. До основних технологічних недоліків карбамідоформальдегідних смола відносять також нестабільність ряду показників при їх тривалому зберіганні, особливо в'язкості. Величина рН служить другим основним показником нестабільності карбамідоформальдегідних смола – зміна значення рН смола виражає зміну її „життєздатності”.

Екологічні обмеження і пошук нових областей використання плитних матеріалів на основі КФС у будівництві, транспортних засобах, упакуванні

обумовили такі вимоги до них як довговічність, біо- і вогнезахищеність, високі санітарно-гігієнічні показники, можливість утилізації.

Отже, властивості КФС не завжди відповідають поставленим вимогам, тому їх необхідно покращувати.

Вироби на основі меламіно-формальдегідних олігомерів володіють вищою водо- і теплостійкістю (температура експлуатації до 150° С), кращими діелектричними властивостями, зокрема дугостійкістю, здатністю витримувати кип'ятіння у воді, підвищеною механічною міцністю в порівнянні з виробами з карбамідоформальдегідних олігомерів завдяки великій кількості поперечних зв'язків у молекулі полімеру, є активнішими в процесах структурування, але більш дорогі.

Фізико-механічні показники амінопластів дещо гірші, ніж у фенопластів, зокрема, водо- і теплостійкість, електроізоляційні і механічні властивості, але низька вартість сировини, декоративні властивості, простота технологічного процесу зумовлюють досить значне зростання їх виробництва.

2. Області використання амінопластів.

У Україні випускається велика кількість модифікованих і немодифікованих КФС та МФС різних марок.

КФО і МФО використовують для виробництва клеїв, композиційних матеріалів (наповнених пластмас – амінопластів) – прес-матеріалів, шаруватих пластиків, лаків, пінопластів, а також у паперовій, текстильній та інших галузях промисловості.

Найважливішу область застосування аміносмола складають клеї на їх основі. Це були перші синтетичні клеї. Сьогодні виробництво клеїв, передусім карбамідних (їх понад 20 видів) становить головну частку загального виробництва синтетичних клеїв. Клеї в дуже великих кількостях використовуються в деревообробній промисловості у виробництві деревинних плит фанери і склеювання меблів, та у будівельній для склеювання деревини та дерев'яних будівельних конструкцій, що працюють в умовах підвищеної вологості, кріплення рулонних, плиткових і листових матеріалів, для обробки стін, стель і вбудованих меблів. Тому попит на аміносмоли залежить в основному від активності деревообробної і будівельної промисловості. Частка клеїв, що одержуються на основі аміносмола, в найрозвиненіших промислових країнах складає більше 60 % від загального виробництва синтетичних клеїв, і виявляє тенденцію до зростання.

Розрізняють конденсаційні та полімеризаційні синтетичні клеї. До першої групи, відносяться фенолформальдегідні (крезол- і ксиленолформальдегідні), сечовиноформальдегідні (карбамідні) і меламіноформальдегідні. До другої групи відносяться полівінілацетатні і поліамідні клеї.

Перевагою клеїв на основі розчинів сечовино- та меламіно-формальдегідних олігомерів є їх дешевизна і доступність основної сировини, відмінна адгезія до всіх видів деревини, простота застосування і можливість проводити склеювання в широкому інтервалі температур (10-150 °С), висока міцність клейових з'єднань (рівна міцності деревини), здатність склеювати деревину з великою вологістю (8-15%), негорючість, стійкість до води, масел і бензину, а також до дії мікроорганізмів.

Недоліком клеїв на основі МФО є їх висока вартість та невелика стабільність клейового розчину.

Клей може бути у вигляді як водного розчину (є в'язким і містить 40-50% сухої речовини), так і порошку (висушують струменем гарячого повітря). До складу клею входять ще затверджувач – хлоридна, мурашина, оксалатна кислоти, амоній хлорид, цинк хлорид, амоній фосфат, п-толуолсульфо кислоти або її похідні, – та наповнювач – деревне борошно, борошно рослинного походження, крохмаль, етери целюлози, фурфуроловий спирт. Фурфуроловий спирт виробляється промислово каталітичним відновленням фурфуролу, який одержують зі стрижнів кукурудзяних качанів і віджимків цукрової тростини. При дії кислот, нагріванні і/або впливі каталізаторів, фурфуроловий спирт може полімеризуватись.

Використовують для одержання **деревинних плит**: деревостружкових і деревинноволокнистих.

Деревостружкова плита є деревинним матеріалом, створеним в процесі пресування частин деревини в умовах високої температури і тиску з застосуванням КФС смоли як в'язучого.

Деревоволокнисті плити – це деревинні продукти, одержувані в результаті пресування волокон деревини з додаванням органічних сполучних речовин і речовин, що надають твердість, в умовах високого тиску і температури. Це матеріал з однорідною густиною і складом сировини по всьому перетину, завдяки чому характеризується прекрасною механічною оброблюваністю в процесі різання.

Деревоволокнисті плити виробляються кількох типів: МДФ, ЛДФ, ХДФ, OSB.

МДФ – Medium Density Fibreboard – це деревоволокнисті плити середньої густини. Є основною сировиною у виробництві меблів та виробів для оздоблення інтер'єрів, таких як профілі, плінтуси, декоративні планки, настінні панелі, а також будівельної столярки, напр., дверей. По суті, це плита, яка виготовляється з деревної стружки дуже дрібного помолу. Беручи до уваги переваги поверхні, їх можна облагороджувати шляхом покриття їх тонкими меламіновими, лаковими шарами і облицюванням зі штучного і натурального шпону. Процес виробництва МДФ проходить у кілька етапів. На першому етапі круглий ліс, простіше кажучи, колоди очищаються від кори і подрібнюються в найменший деревний пил. Другий етап полягає в тому, що утворений матеріал обробляють паром і додають смоли та інші необхідні речовини. Потім утворену суміш підсушують, щоб вирівняти вологість. Слід зазначити, що у випадку з МДФ основними компонентами, що скріплюють частки дерева, є лігнін і парафін. А лігнін – натуральна смола, що виділяється деревом при нагріванні. Так що МДФ – екологічно чистий матеріал.

ЛДФ – Low Density Fibreboard – це деревоволокнисті плити зменшеної густини. Плита ЛДФ є базовим матеріалом для виготовлення настінних панелей, що застосовуються у сухих приміщеннях.

ХДФ – High Density Fibreboard – це деревоволокнисті плити, які характеризуються великою міцністю і підвищеною густиною. Плити ХДФ призначені для виробництва підлогових панелей.

Плита OSB – це скорочення від Oriented Strand Boards, що в перекладі означає – плита з орієнтованими плоскими стружками. Є деревним матеріалом, спресованої тришаровою плитою, що складається з прямокутних плоских стружок (трісок), які під впливом високого тиску і температури, з застосуванням в якості в'язучого синтетичних смол, пресуються методом гарячого вальцювання.

Виробництво прес-матеріалів – це одна із сфер широкого застосування амінопластів; вони використовуються в електротехнічній і машинобудівній промисловості, а також для виготовлення виробів побутового призначення: дрібної галантереї, канцтоварів, предметів домашнього вжитку.

Широке використання зумовлено цінними властивостями прес-матеріалів: можливість забарвлення в будь-які пастельні стійкі тони з збереженням прозорості, відсутність запаху і смаку, стабільність розмірів і твердість при температурах близько 100 °С, добрі діелектричні властивості, відмінна стійкість до дії електричної дуги і вихрових струмів, задовільна стійкість до дії води.

Карбамідоформальдегідні смоли здатні при дії електричної дуги виділяти газу (азот, водень), які гасять дугу, тому цю властивість застосовують в електротехніці у виробництві електротехнічних деталей.

Процес **одержання** пресматеріалів складається з наступних етапів:

- 1) отримання смоли (оптимальним мольним співвідношенням формальдегіду і карбаміду є 1,5:1–1,6:1);
- 2) просочування наповнювача смолою;
- 3) висушування пресматеріалу;
- 4) подрібнення пресматеріалу і гранулювання (у випадку необхідності).

Велике значення для якості пресматеріалів має чистота сировини (перш за все целюлози), а також збереження чистоти під час виробничих операцій.

При отриманні аміноформальдегідних пресматеріалів використовують органічні і мінеральні наповнювачі. Мінеральні наповнювачі використовують лише для меламінових пресматеріалів.

Органічні наповнювачі (30-40 % мас.) – це, перш за все, продукти переробки натуральної целюлозної сировини:

- 1) відбілена деревна целюлоза (волокна довжиною 1–3 мм) – основний наповнювач амінопластів, забезпечує отримання прозорих безколірних (або

пастельних тонів) виробів з добрими механічними і електричними властивостями, високою теплостійкістю та здатністю до забарвлювання;

2) обрізки бавовняних тканин – забезпечують добрі міцнісні властивості і велику ударну в'язкість пресматеріалам.

Застосування мінеральних неорганічних наповнювачів – найчастіше використовують асбест коротко- і довговолокнутий, скляне волокно і кам'яну муку – для меламіноформальдегідних смол дозволяє отримати пресматеріали з теплостійкістю понад 200 °С (пресматеріали з органічними наповнювачами стійкі до дії температури 90-120 °С).

Використовують також модифіковані меламіноформальдегідні олігомери з наповнювачами – бавовняною целюлозою, слюдо, кварцовим борошном, азбестом, що забезпечує високі дугостійкість та діелектричні показники, які не змінюються у вологій атмосфері, тропікостійкість. Вони застосовуються в електротехніці, радіоелектроніці, для виготовлення приладів запалювання, вимикачів, деталей телефонів, деталей колекторів, дугогасильних камер і ін.

Амінопласти, що містять фосфоресціюючі барвники, використовуються для виготовлення електроарматури, сигнальних кнопок, знаків і т. д.

Шаруваті пластики на основі аміносмола отримують пресуванням паперу і тканин, просякнутих аміноолігомерами. Використовуються в основному модифіковані меламіноформальдегідні смоли, і для спеціальних цілей – змішані меламінокарбамідні, бензогуанамінові, феноломеламінові і анілінофенольні смоли.

Використовуються два основні види шаруватих пластиків на основі аміносмола:

– декоративні пластики виключно на паперовій основі з додаванням фенолоформальдегідного клею;

– технічні – на основі скловолокон або асбестоволокна з меламіноформальдегідним клеєм.

Виробництво декоративних пластиків у декілька разів перевищує виробництво технічних армованих пластиків.

Декоративні шаруваті пластики не є конструкційним матеріалом, широко використовуються як декоративні матеріали для облицювання меблів, оздоблення стін громадських будівель, літаків, метро, залізничних вагонів і кают теплоходів. Вони добре миються теплою водою з милом, стійкі до дії розчинників.

Лаковим покриттям на основі КФО та МФО притаманна низка позитивних властивостей, і тому їх використовують в багатьох галузях промисловості, успішно замінюючи вживані дотепер класичні лаки і фарби (масляні, нітро- і навіть склоемалі).

Аміноформальдегідні пластифіковані лаки використовуються для покриття холодильників, металевих меблів, внутрішніх стін приміщень – госпіталів, кухонь і ванн (особливо у вигляді білої емалі). Серед інших областей застосування аміноформальдегідних лаків можна назвати: покриття кабелів і дроту еластичною ізоляційною емаллю, захист поверхні оптичного скла, покриття машин і механізмів, побутової апаратури. Доцільно застосовувати мелаіноформальдегідні лаки для захисних покриттів жерсті, що знаходиться під водою. Додаток інсектицидів до карбамідного лаку дозволяє отримати інсектицидні покриття.

Лакові аміносмоли застосовуються також в поєднанні із іншими смолами і полімерами. Мелаіноалідні лаки використовуються в автомобілебудуванні. Лакові карбамідоформальдегідні смоли найчастіше використовуються не в чистому вигляді, а як додатки у кількості не більше 50 %, а також разом з іншими лаковими синтетичними смолами (алкідними, нітроцелюлозними) і полімерами. Вони надають лакам ряд цінних властивостей: твердість покриття, блиск, що не змінюється зі старінням, велику швидкість затверднення і стабільність забарвлення на світлі, підвищену стійкість до розчинників, швидке висихання.

Сфери застосування лаків на основі карбамідо- і мелаіноформальдегідних смол практично однакові, за винятком того, що перші частіше використовують для дешевих покриттів, і затверджуються кислотами за кімнатної температури або нижче за 100 °С. Лаки на основі мелаіноформальдегідних олігомерів використовуються там, де потрібна максимальна міцність і хімічна стійкість покриттів. Затверджують їх за підвищеної температури. Властивості мелаінових покриттів в цілому кращі, ніж карбамідних.

Олігомери на основі карбаміду використовують для виробництва **пінопластів – пористих газонаповнених пластмас**. Важлива роль у вирішенні проблеми енергозбереження і економії теплової енергії належить високоефективній будівельній та промисловій тепловій ізоляції. Енергоефективне будівництво з використанням сучасних теплоізоляційних матеріалів, включаючи витрати на їх розробку і будівництво заводів, в 3-4 рази ефективніше, ніж традиційне будівництво, яке веде до енергоємного виробництва будівельних матеріалів, освоєння нових родовищ палива, його видобутку, транспортування, переробки та спалювання. Застосування карбамідних пінопластів відкриває широкі можливості для значного зниження вартості робіт з теплоізоляції будівель та споруд різного призначення.

Їх головними перевагами є хороші тепло- і звукоізолюючі властивості, дуже низька уявна густина (до 5 кг/м³), дешевизна, негорючість, хімічна і біологічна стійкість, доступність сировинних компонентів вітчизняного

виробництва та висока технологічність. Великий вміст повітря зумовлює чудові ізоляційні властивості матеріалу, як термічні, так і акустичні (ізоляційні властивості пінопласту у 17 разів більші, ніж цегли такої ж товщини). Відсутність здатності до розвитку стабільного процесу горіння, до самостійного горіння після видалення джерела полум'я і до утворення розплаву при горінні свідчить про знижену пожежну небезпеку карбамідного пінопласту в порівнянні з поширеними пінополістиролом і пінополіуретаном. Порівняно низький показник енергетичного еквівалента (енергоємність виробництва окремих пінопластів на базі сумарної оцінки витрат енергії на виготовлення вихідних матеріалів і напівпродуктів) – 480 МДж/кг для карбамідних пінопластів проти 2950 МДж/кг для пінополіуретану і 1360 МДж/кг для пінополістиролу також є суттєвим моментом, що підвищує конкурентоспроможність карбамідних пінопластів з іншими видами пінопластів.

Однак, при всіх позитивних характеристиках карбамідні пінопласти поступаються в якості легкого конструкційного матеріалу пінополістиролу і пінополіуретану за об'ємами споживання для теплоізоляції конструкцій через властиві їм недоліки: низьку механічну міцність, крихкість, високе водопоглинання, значні усадочні деформації при затвердінні і сушці.

За кордоном, незважаючи на різноманіття якісних теплоізоляційних матеріалів, карбамідні пінопласти залишаються затребуваними – багато в чому завдяки своїй високій технологічності: здатності заповнювати теплоізоляційним шаром нестандартні пустотілі конструкції безпосередньо на будівельному об'єкті. Карбамідні пінопласти застосовуються для тепло- і звукоізоляції зовнішніх та внутрішніх стін будівель, виконаних з цегли, бетону або дерева, а також для теплоізоляції покрівель старих будівель, підвісних стель, склепінь, перекриттів, кліматичних установок, кабельних каналів, стін сходових кліток, повітроводів, сміттєпроводів, шахт, пазів на стелях і стінах, труб гарячого водопостачання і каналізації, металевих порожнистих профілів та ін. Також використовуються для теплової ізоляції горизонтальних і вертикальних труб центрального водяного опалення, трубопроводів та при будівництві промислових будівель і споруд. Карбамідні пінопласти застосовуються для зменшення виробничого шуму шляхом влаштування з них ковпаків на устаткування, пристрої звукопоглинальних стель, тирів і т.п. Велика кількість цих пінопластів використовується для теплоізоляції вагонів, контейнерів, ємностей для зберігання рідких газів.

При виготовленні газонаповнених пластмас використовують наступні **основні компоненти**: полімери, газоутворюючі речовини, затверджувачі, стабілізатори. Для поліпшення властивостей таких пластмас як міцність, еластичність, теплостійкість в пластмаси вводять в певних кількостях

наповнювачі, пластифікатори, каталізатори, інгібітори. Ці добавки знижують витрату дорогих полімерів, покращують процес переробки маси.

Для виробництва карбамідних пінопластів зазвичай застосовують олігомери з пониженим вмістом вільного формальдегіду. Необхідно підкреслити, що з великого числа промислових карбамідних олігомерів для отримання пінопластів годяться лише ті, які добре поєднуються з іншими компонентами композицій для спінування. Поліконденсація проводиться до отримання якнайв'язкішої композиції, що збільшує стабільність піни. Від ступеня розведення смоли залежить уявна густина пінопласту.

Існують різні способи спінування карбамідних олігомерів.

Фізичне спінення (метод дисперсії) здійснюється в основному таким способами:

а) шляхом механічного “збивання” піни при атмосферному тиску (повітряно-механічний спосіб). Піну отримують, збиваючи **піноутворювачі-емульгатори** з кислотним затверджувачем і модифікуючими добавками, і вводячи смолу у спінений розчин затверджувача. **Піноутворювачі-емульгатори** – це сполуки, які містять сильнополярні групи при вуглеводневих радикалах. Вони адсорбуються на границі вода-повітря, де відбувається гідратація полярних груп, і міцно зв'язуються з молекулами води в результаті електростатичної взаємодії. Молекулярний шар піноутворювача знаходиться на поверхні рідини, утворюючи стінки комірок піни. Для отримання пінопласту на основі карбамідної смоли придатні тільки піноутворювачі, активні і в нейтральному, і в кислому середовищі (при рН 1–3).;

б) інжекцією в розплав полімеру газу (повітря, азот, двоокис, вуглецю, водень, аміак, гелій та ін) під високим тиском з наступним його розширенням після зняття тиску;

в) введенням низькокиплячих рідин (галогенопохідні і ароматичні вуглеводні, спирти, прості ефіри і інші), які випаровуються або закипають при нагріванні з утворенням газових бульбашок.

Карбамідні пінопласти, що виготовляються повітряно-механічним способом володіють низькою густиною ($10-20 \text{ кг/м}^3$) і для більшості з них характерна неоднорідна відкритопориста структура.

Хімічне спінення (метод конденсації) здійснюється за допомогою введення речовин, які називаються **спінюючими агентами, газоутворювачами або порофорами**. Газоутворювачі – це хімічні сполуки, стійкі при зберіганні в звичайних умовах, але які розкладаються з певною швидкістю при нагріванні або в результаті хімічної реакції. Вони бувають органічними і мінеральними, а за фізичним станом газоутворювачі діляться на тверді, рідкі і газоподібні.

Типи газоутворювачів:

а) речовини, що виділяють газоподібні продукти внаслідок оборотного рівноважного термічного розкладу (амонійні солі мінеральних і органічних кислот і гідрокарбонати або карбонати лужних або лужноземельних металів);

б) речовини, що виділяють газоподібні продукти в результаті незворотного термічного розкладання (ароматичні і аліфатичні азо- і діазосполуки і ряд інших органічних сполук, які розкладаються при підвищених температурах);

в) суміші речовин, що виділяють газоподібні продукти в результаті хімічної взаємодії складових компонентів (взаємодія нітриту натрію з хлористим амонієм, реакції органічних і мінеральних кислот з карбонатами і металами I і II групи періодичної системи).

Спінювання карбамідних олігомерів здійснюється у більшості випадків повітряно-механічним способом. У останні роки, проте, високоякісні пінопласти вдалося отримати, застосовуючи хімічні і фізичні газоутворюючі агенти.

Одержання пінопласту на основі карбамідо-формальдегідної смоли може здійснюватися періодичними і безперервним способами. Безперервний спосіб прогресивніший і сьогодні його широко використовують в промисловості (рис. 7).

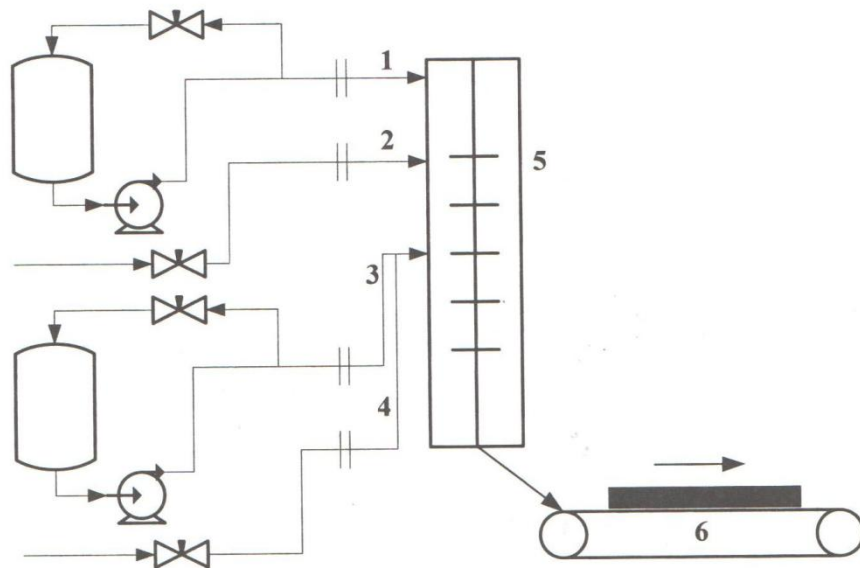


Рис. 3.14. Схема пристрою для неперервного виробництва пінопласту на основі сечовино-формальдегідного олігомеру:

- 1 – трубопровід для підведення суміші води, кислоти і піноутворювача;
2 – повітропровід; 3 – трубопровід розчину сечовино-формальдегідного олігомеру;
4 – трубопровід для води-розбавлювача; 5 – бункер-мішалка;
6 – стрічковий транспортер*

Сировина надходить до апарата (5) чотирма трубопроводами. Спершу подають розчин кислоти і піноутворювача (трубопровід (1)). Трубопроводом (2) під тиском подають повітря у кількості, достатній для утворення піни необхідного об'єму. Піна проштовхується повітрям та лопатями мішалки донизу. Трубопроводом (3) до піни додають 40% розчин сечовино-формальдегідного олігомеру. Відбувається швидке перемішування. Олігомер перебуває в апараті (5) упродовж 3–4 хвилин при рН 1,8–2,0. Суміш за підвищеного тиску виводять з апарата (5) крізь вузьку щілину на транспортер (6). Пінопласт ріжуть на блоки необхідних розмірів і спрямовують на висушування (на схемі не показано), яке триває 3–5 діб.

Карбамідоформальдегідні смоли використовуються також в багатьох інших галузях промисловості: в паперовій промисловості – для виробництва водостійкого паперу, в текстильній – як невеликі добавки для облагороджування текстильних виробів (проти зминання тканин з різних типів волокон, для надання матовості волокну), в металургії – як зв'язуюче для піска і при виробництві ливарних форм і стрижнів, для виробництва імпрегнуючих засобів (засоби для просочення мінеральних матеріалів, що забезпечує їх захист від води, жиру, олів та агресивних речовин).

Поліметиленкарбамідний порошок після висушування використовують як азотне штучне добриво з повільним засвоюванням. Поліметиленкарбаміди знаходять широке застосування як наповнювачі паперу, полімерних матеріалів, лакофарбових композицій, а також як сорбенти для очищення стічних вод пігментів, барвників, масел, нафти, різних органічних речовин.

3. Зменшення токсичності аміносмол.

Через токсичність формальдегіду вимоги до допустимої концентрації пари формальдегіду в навколишньому середовищі і його емісії з готової продукції є дуже жорсткими.

Існують міжнародні стандарти Е за вмістом формальдегіду в склад деревинних плит і його емісії в навколишнє середовище:

Табл. 1. Міжнародні стандарти за вмістом формальдегіду

ЕМІСІЙНИЙ КЛАС	ВМІСТ CH_2O , МГ НА 100 Г ПЛИТИ	ВИДІЛЕННЯ CH_2O В КАМЕРІ, МГ/ М ³ ПОВІТРЯ
E1	≤10 (4-10)	≤0,12
E2	10 - 30	0,12 - 1

Клас плит E0 – з вмістом формальдегіду менше від 2,8 мг/100 г, клас плит E0,5 – з вмістом формальдегіду від 2,8 до 4,0 мг/100 г. Для забезпечення європейського нормативу емісії формальдегіду 0,124 мг на кубометр повітря, вміст формальдегіду в ДСП повинен бути не більше 4,2 мг/100 г, в плитах МДФ – не більше 3,8 мг/100 г, у фанері – не більше 6,0 мг/100 г.

Деревно-плитні матеріали з класом емісії E1 допущені усіма країнами Заходу, України та Росії до використання для виготовлення меблів і житлових приміщень. В даний час в Європі від класу E1 переходять до E0. Плита класу E1 зазвичай на 20-25% дорожча за плиту E2, а плита E0 в 1,5-2 рази дорожча за E1. Отже, зараз виробники дорогих меблів повністю перейшли на ДСП класу емісії E1. Водночас ДСП класу емісії E0 через зависоку для нашого ринку ціну користується незначним попитом.

Нормативи за виділенням формальдегіду для полімервмісних матеріалів (деревних плит) при випробуванні камерним методом: в Західній Європі – 0,124 мг/куб.м, в Північній Америці – 0,11 мг/куб.м. Ці норми передбачають неповну герметизацію всіх кромки зразків деревних плит, європейська методика дозволяє залишати відкритими 37% торцевих поверхонь, а північноамериканські стандарти і зовсім не мають на увазі облицювання.

Наукові розробники деревообробної та клейової промисловості постійно шукають вирішення проблеми виділення у процесі експлуатації в оточуюче середовище вільного формальдегіду з матеріалів. Дослідження змогли виявити механізми реакцій, шляхи утворення і виділення CH_2O з КФС, а також з плит в технологічному процесі їх виготовлення і при експлуатації. Науково-дослідні роботи зі зниження емісії формальдегіду велися із самого початку промислового виробництва КФС і деревностружкових плит і ведуться далі у наступних напрямках:

- оптимізація технологічних параметрів синтезу смол;
- використання хімічних добавок, що зв'язують формальдегід у процесі синтезу смол і пресування ДСП,
- використання модифікуючих добавок;
- розробка безформальдегідних зв'язуючих;
- ламінування деревинних плит.

Вплив технологічних факторів на процес синтезу КФС і їх властивості є визначальним. Досить детально дослідниками розглянуто вплив прийнятого співвідношення вихідних компонентів (карбаміду і формальдегіду) на інтенсивність виділення вільного формальдегіду при затвердненні зв'язуючого на основі КФС у виробництві ДСП. Вивчення ними клеючих властивостей КФС дозволило віднайти шлях зменшення токсичності смол через регулювання мольних співвідношень карбаміду і формальдегіду.

Зокрема, напрямок синтезу низькомольних смол забезпечує зменшення вмісту вільного формальдегіду і знижує його емісію з готової продукції. Для отримання хімічно безпечних плит потрібні низькомольні карбамідні смоли з мольним співвідношенням формальдегіду до карбаміду не більше 1,1. Однак зниження мольного співвідношення карбаміду і формальдегіду (К:Ф) за традиційним способом синтезу означає неминуче зменшення метилольних груп, що у свою чергу знижує адгезійні властивості таких КФС, міцність клейових з'єднань і стабільність при зберіганні та вимагає збільшення їхньої витрати. Тому виготовлятися вони повинні на території або поблизу деревообробних заводів. Але просте зниження мольного співвідношення формальдегіду і карбаміду вже не задовільняє зростаючі вимоги до токсичності смол при збереженні міцності отримуваних виробів. Із збільшенням мольного співвідношення формальдегіду і карбаміду при синтезі КФС зменшується швидкість конденсації (при певному рН) і збільшується вміст вільного формальдегіду в готовій смолі і його виділення із продукції на їх основі (ДСП, ДВП, фанера).

Технологія отримання плит з низькою емісією формальдегіду припускає введення спеціальних добавок в клейовий склад плит. Ці добавки хімічно пов'язують формальдегід і перешкоджають його випаровуванню. Зокрема, зменшити вміст вільного формальдегіду в смолі можна введенням після закінчення кислої стадії поліконденсації акцепторів формальдегіду – хімічних речовин, які взаємодіють з формальдегідом при певних умовах, хімічно зв'язуючи його в стійкі сполуки. Акцептори – крохмалевмісні добавки, н-д, високомолекулярний спирт, модифікований крохмалем, похідні целюлози, суміш лугу, карбаміду і NH_4Cl , сульфітну кислоту чи її солі, при додаванні яких в готовій дисперсії вільного формальдегіду не міститься, протеїни та ряд інших сполук. Цей спосіб дозволяє знизити мольне співвідношення формальдегіду і карбаміду в смолі та вміст низькомолекулярних фракцій, і отримати більш гідрофобну й одночасно стабільну смолу, чого не можна досягнути, коли проводити реакцію безпосередньо при зменшених мольних співвідношеннях реагентів. Розроблено способи зниження **токсичності плит**, що полягають в обробленні деревних частинок перед сушінням акцепторами формальдегіду, нанесенні на поверхню готових виробів спеціальних захисних покриттів, хімічно активних до формальдегіду або блокуючих його.

Для видалення вільного формальдегіду із КФС і зменшення його емісії із готових виробів додають наповнювачі, зокрема сорбенти (кремнезоль, алюмосилікати, натрієва солі кислого лігніну). Наприклад, перспективним серед модифікаторів готової КФС є використання кремнезоля, що переходить у гель у режимі отвердіння КФС і при цьому сорбує CH_2O . Взаємопроникаючі полімерні сітки підвищують міцність клейових швів і одержуваних ДСП.

Кремнезоль (гідрозоль оксиду кремнію) – колоїдна система з наночастинками, як правило, сферичної форми, діаметр колоїдних часток – 5,0-9,5 нм; рН колоїдного розчину – 8,6-10,5, масова частка оксиду кремнію в колоїдному розчині – 200-220 г/л).

Доведене зменшення виділення формальдегіду із виробів на основі КФС в результаті використання одночасно з карбамідом меламіну і його солей. Меламін необхідний в якості добавок в карбамідні клеї і просочувальні смоли. Вміст меламіну в смолах може становити від 6% до 30%. Вважається, що в даному випадку токсичність плит знаходиться в прямій залежності від кількості меламіну в смолах. Однак практика роботи одного з заводів ДСП, що має власне виробництво, показала, що і при малій кількості меламіну в смолі (6%) можна стабільно виготовляти плити класу Е0,5 з вмістом формальдегіду від 2,8 до 4,0 мг/100 г. На жаль, на сьогоднішній день типова технологія синтезу меламінокарбамідоформальдегідних смол відсутня, рецептури та технології їх отримання є комерційною таємницею виробників, що стримує розвиток в країні виробництва хімічно безпечних деревинних матеріалів.

Зниження токсичності КФС досягається шляхом додавання різних модифікаторів. Дослідниками доведено, що аміновмісні модифікуючі добавки, наприклад, моно- і діетаноламіни, поліетиленполіамін, діазоамінобензол, аміногуанідинсульфат, а також аміак, окремо чи у вигляді сумішей, збільшують виділення формальдегіду при затвердненні клеїв на основі КФС і сприяють зменшенню виділення формальдегіду із готових ДСП.

Розроблено ефективні методи, які передбачають використання в якості зв'язувального компонента менш токсичних речовин – полімерів кремнезоля, гіпсових зв'язувальних, ізоціанатних зв'язуючих. Порівняно рідко як зв'язувальні компоненти використовують водні акрилобутадієнстирольні дисперсії, поліуретанові, полівінілацетатні, вінілефірполімеризати алкілкарбокислих кислот з вініловим спиртом. Однак завдяки нетоксичності цей напрямок можна вважати перспективним.

Зростає частка ізоціанатних зв'язуючих у виробництві деревних плит, наприклад, у Північній Америці і Японії. Зв'язуючий компонент на базі поліізоціанатів і відходів їхнього виробництва включає у свій склад фосфатні зв'язуючі речовини класу неорганічних полімерів. Поліізоціанатфосфатне зв'язуюче володіє високою хімічною активністю стосовно гідроксильних груп компонентів деревини в процесі гарячого пресування плит.

Досліджують часткове використання при синтезі КФС оліго- або полімерів, що не містять формальдегід, наприклад, модифікованих лігносульфонатів – полімерів рослинного походження. У останньому випадку відбувається не тільки зниження виділення формальдегіду, але і зменшення витрати зв'язуючого компонента до 25-30 %, що економічно вигідно, оскільки

питома вага карбамідоформальдегідної смоли (КФС) у собівартості плити складає 40-45 %.

Цікавим є використання в синтезі КФС разом з формальдегідом інших, менш токсичних альдегідів. Значний інтерес представляє гліюксаль – один із найбільш близьких за властивостями до формальдегіду замінник, глікольурил і інші його похідні.

Ламінування дає можливість отримати ламінованих ДСП з виділенням формальдегіду не більше $0,01 \text{ мг/м}^3$. Процес **ламінування** базується на здатності меламінових смол під дією температури та тиску просочуватися в верхній шар ДСП, і після охолодження затвердівати і утворювати стійку поверхню. Ламінована ДСП (ЛДСП) – це шліфована ДСП, яка покрита з двох сторін декоративними паперовими плівками, просоченими меламіновими смолами з неповною поліконденсацією; це є останнім етапом обробки поверхні плити. Для цього необхідна плита-основа класу Е1 і плівка з вмістом меламіну не менше 25 г/м^2 . Таку плівку можна отримати просоченням паперу карбамідоформальдегідною смолою і меламіноформальдегідною смолою, що містить близько 300-330 кг меламіну на 1 т смоли, при рівній витраті просочувальних складів у першій та другій ваннах.

Процес виготовлення ЛДСП здійснюється під впливом високої температури (до 240 С) і тиску (2,0-6,0 МПа). При цьому плівка приклеюється до основи, а смола, якою просякнутий папір, після остаточної полімеризації додає поверхні плити властивості термореактивного пластика, що має високу стійкість до механічних, термічних і хімічних впливів.

Отже, існує надзвичайно багато методів покращення властивостей КФС модифікацією різноманітними сполуками та різними способами, зокрема, частковим використанням в якості зв'язуючого компоненту менш токсичних речовин, оліго- або полімерів, що не містять формальдегід і дозволяють значно розширити спектр властивостей плит, отриманих на їх основі.

Розглянувши літературні джерела, результати досліджень і промислової перевірки, можна зробити висновок, що виробники деревинних матеріалів продовжують орієнтуватися на КФС, оскільки компоненти доступні, і використання їх у технологічних процесах налагоджено, тому одним з перспективних напрямків для покращення характеристик плит все ж залишається синтез КФС із наперед заданими властивостями, що значно економічніше і технологічніше у виробництві деревинних плит.

