

по эффективности является полноценным заменителем натрий-карбоксиметилцеллюлозы и может применяться вместо нее и крахмала для изготовления картона с качеством, отвечающим требованиям ГОСТ 7933-75, изм. № 4.

Учитывая, что картон является композиционным материалом, подобным ДВП, разработанные составы на основе карбамидоформальдегидного олигомера, Na - КМЦ и стабилизатора могут успешно применяться для упрочнения и проклейки ДВП. Кроме того, они повышают пластичность клеевых соединений и усиливают водостойкость плит.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шох В. Нанесение покрытий на бумагу. М.: Ростехиздат, 1962. 224 с.
2. Цфаоман А.Б. Аналитический контроль в производстве карбамидных смол. М.: Лесная пром-сть, 1975. 83 с.
3. Вирпша З., Бжезинский Я. Аминопласты. М.: Химия, 1973. 343 с.

УДК 674.815-41:630.824.834

Б.К.Иванов
(Уральский лесотехнический институт)

КАМЕРНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА, ВЫДЕЛЯЮЩЕГОСЯ ИЗ ДРЕВЕСНЫХ ПЛИТ

Среди методов исследования токсичности древесных плит (ДП), описанных в работе [1], камерный заслуживает особого внимания, так как в лабораторных условиях этим методом можно наиболее полно смоделировать условия эксплуатации плит, что позволяет проводить санитарно-химические испытания материалов [2]. Измеряемая величина - концентрация формальдегида в воздухе камеры, мг/м^3 - может быть непосредственно соотнесена с ПДК или ДУ, и на этом осно-

вании сделан вывод о возможности использования материала в строительстве или для производства мебели.

Тем не менее по опыту применения древесностружечных плит (ДСП) в малоэтажном домостроении данные камерного метода не всегда согласуются с данными натуральных испытаний. Как показали наши эксперименты, повышенные значения и колебания влажности воздуха, в частности, могут привести к усилению выделения формальдегида из плит.

Концентрацию формальдегида в воздухе камеры в литературных источниках иначе называют эмиссией, или выделением, а концентрацию в исследуемой плите - содержанием формальдегида (мг/100 г плиты). По данным работы [3] эти величины коррелируют с коэффициентом $\eta = 0,8...0,9$.

Широкий интерес исследователей к камерному методу обусловил разнообразие способов его исполнения. Наиболее простым из них является "способ герметичной камеры" (емкости), согласно которому образец плиты помещают в герметически закрываемую камеру на 24 ч или более [4]. Выделяющийся формальдегид насыщает воздух камеры до некоторой равновесной концентрации C_{∞} , которую затем определяют путем многократной продувки через камеру чистого воздуха с последующими поглощением и анализом содержащегося в нем формальдегида. В другом варианте "способа герметичной камеры" воздух циркулирует в течение всей выдержки, а C_{∞} определяют, впрыскивая некоторое количество воды в специальную стеклянную емкость, сообщающуюся с камерой, и анализируя водный раствор формальдегида.

Использование герметичной камеры позволяет исследовать равновесие формальдегида в системе воздух - плита, что при определенных условиях позволяет сделать выводы о состоянии связующего в ДСП.

В реальных условиях формальдегид, выделяющийся из плиты, удаляется с ее поверхности потоком воздуха. Для моделирования этого процесса применяют камеру, снабженную воздуховодами для обеспечения определенной скорости воздухообмена N . Внутри камеры размещают образец плиты при заданном соотношении его площади к объему камеры L [5].

Очищенный воздух с постоянной скоростью подается в камеру (эксикатор объемом 7...10 дм³) и, смешиваясь с формальдегидом, проходит затем через поглотительный раствор. Концентрацию формальдегида в воздухе камеры C_A определяют анализом поглотительного раствора с учетом количества прошедшего через раствор воздуха.

В работе [6] решением дифференциальных уравнений диффузии выведена зависимость C_A от N, L и C_∞ , известная как уравнение Хэттера:

$$C_A^{-1} = C_\infty^{-1} \left(1 + \frac{I}{K} \cdot \frac{N}{L} \right), \quad (1)$$

где K - коэффициент массопереноса, м²/(ч·м³), зависящий от свойств образца и характеризующий способность плиты отдавать содержащийся в ней формальдегид. Для определения K предложен метод, описанный в работе [7]: к поверхности плиты герметично присоединяют камеру так, что плита становится ее стенкой, через камеру с различной скоростью продувают воздух, в котором затем анализируют концентрацию формальдегида. По углу наклона прямой в координатах $(C_A^{-1}; N/L)$ находят коэффициент массопереноса K . Однако, как указано в работе [3], в экспериментах на ДСП в динамической камере не был достигнут уровень C_A , рассчитанный из уравнения (1). Аналогичный способ для определения формальдегида, выделяющегося из поверхностного слоя ДСП, в котором роль камеры выполняет стеклянный колокол, предложен в работах [8, 9].

Уравнение (1) представляет интерес для проектировщиков квартир и малоэтажных домов, так как позволяет оценить максимальное количество ДСП и необходимый уровень воздухообмена для соблюдения санитарных норм. Нами была проведена экспериментальная проверка возможности использования концентрации формальдегида по описанию [4] в качестве параметра C_∞ в уравнении (1). Критерием применимости служило отсутствие расхождения результатов эксперимента при различной выдержке, т.е. достижение состояния равновесия. В опытах использовали образцы ДСП размером 25 x x 100 x h (толщина плиты, мм) как необработанные, так и с герметизацией торцов и пластей. Результаты представлены ниже:

Электронный архив УГЛТУ

Концентрация формальдегида, мг/м ³ , в герметическом объеме, содержащем ДСП	Продолжительность выдержки,			
	сут			
	1	3	4	15
Необработанный образец	2,8		2,3	2,2
Торцы герметизированы силикатным клеем и алюминиевой фольгой	1,9	1,8	1,9	2,3
То же с пластинами, оклеенными обоями, на клеях:				
казеиновом	1,4		1,1	1,6
ПВА	0,8	-	1,2	-

Из приведенных данных следует, что равновесная концентрация для необработанных образцов достигается за трие суток. Для образцов с герметизированными торцами продолжительность должна составлять более 15 сут, что связано с большей плотностью наружных слоев плиты. Для плиты с покрытием постоянно скорость эмиссии достигнуто за 1...3 сут, так как концентрация формальдегида в воздухе герметичной камеры определяется в данном случае равновесием в системе формальдегид - клей в тонком слое.

Следующим шагом в совершенствовании метода было термостатирование камер. Такие установки были созданы в СССР для проведения санитарно-химических и санитарно-гигиенических испытаний [2]. В настоящее время с помощью подобных установок большой мощности, получивших название камер-генераторов, проводят большинство санитарных исследований в институтах Минздрава СССР.

Эмпирическая зависимость C_A от температуры выведена в работе [10]:

$$C_A = C_0 \exp B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{296} \right), \quad (2)$$

где C_0 - коэффициент, численно равный C_A при 20°С

с заданными влажностью, воздухообменом и насыщенностью, $B = - 5620... - 12480$ - степенной коэффициент, K^{-1} , T - температура, К. Для этой зависимости наблюдаются значительные отклонения при смене образца, типа плиты и фирмы-изготовителя.

Наибольшее внимание в последнее время уделено исследованиям в камерах, позволяющих регулировать не только перечисленные параметры: воздухообмен, насыщенность плитами и температуру, но и влажность воздуха в камере, что позволяет более точно моделировать условия эксплуатации ДП. Исследователи ГДР предлагают лицензии на два варианта камер: с объемом жилой комнаты (40 м^3) и объемом $0,6 \text{ м}^3$, получивших название испытательных шкафов. Более удобным в обслуживании является испытательный шкаф (малогоабсолютная камера), но, как отмечено в работе [11], масштабный фактор практически не изучен, и поэтому в исследованиях авторы рекомендуют копировать жилую комнату, содержащую ДП. В ФРГ камерный метод имеет силу стандарта и регламентирует определение количества формальдегида, выделенного в единицу времени с единицы облицованной или необлицованной поверхности. Также разработаны передвижные камеры среднего объема (1 м^3), результаты измерений на которых дают оценку при различных температурах, влажности, насыщенности и воздухообмене [12].

Совместно с ВНИИдрев создана конструкция динамического шкафа, в основу которой положен принцип смешения двух потоков: сухого и влажного воздуха [13]. Конструкция позволяет определить микроконцентрации токсичных веществ, выделяемых плитами, и регулировать параметры измерения в широких пределах. В этом испытательном шкафу проведены эксперименты по определению выделения формальдегида в окружающий воздух в течение 116 сут. Для анализа была взята трехслойная ДСП толщиной 16 мм, изготовленная на лабораторном прессе с использованием смолы КФ-МГ и хлористым аммонием в качестве отвердителя. Температура прессования составляла 170°C , а его продолжительность -

– 0,35 мин/мм. Содержание формальдегида в плите, определенное методом WKI , равнялось 40 мг/100 г плиты при ее влажности 4,6%. Измерения выделения проводились при следующих параметрах: температуре 20...23°C, относительной влажности воздуха 45...55%, насыщенности $0,78 \text{ м}^2/\text{м}^3$ и воздухообмене 0,7...1,0 л/ч. Торцы плиты были герметизированы силикатным клеем и алюминиевой фольгой. В перерывах между измерениями плита находилась при этой же температуре и влажности, колеблющейся в пределах 50...70%, в негерметичном объеме гигростата над поверхностью воды и без искусственного воздухообмена. Плите перед испытаниями кондиционировали в условиях измерения не менее трех часов.

Результаты экспериментов представлены на рисунке. В начальный период (месяц) концентрация формальдегида падает в несколько раз, а затем вновь возрастает. Далее идет слабое снижение уровня концентрации формальдегида в воздухе.

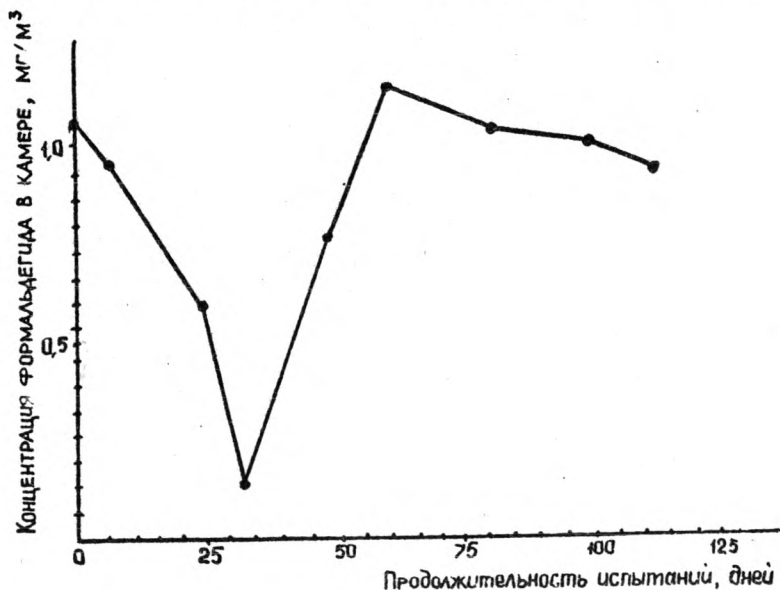
Аналогичный характер хода кривых был зафиксирован при исследованиях Пензенской областной СЭС образцов ДСП, изготовленных с применением различных модификаций смолы КФ-МТ. Испытания проводились методом герметичной емкости согласно методическим рекомендациям [4].

Объяснением наблюдаемых эффектов могут служить увлажнение плит при кондиционировании до равновесной влажности, а также колебания влажности воздуха, способствующие более интенсивному освобождению формальдегида из плиты. Эксперименты в этом направлении нами продолжаются.

Опубликованы также данные длительных (несколько месяцев) испытаний ДСП в динамических камерах, где отмечалось постепенное и плавное уменьшение C_d в несколько раз [14]. Возникающий в первые несколько суток максимум отмечен в работах [3, 6] и, по-видимому, связан с истощением поверхностных слоев и возрастающим вкладом в выделение формальдегида более глубоких слоев плиты, т.е. со снижением коэффициента массопереноса K в уравнении (1).

В работе [10] найдена эмпирическая линейная зависимость C_A от влажности проходящего воздуха с коэффициентом пропорциональности: 0,005...0,038. Эта зависимость соблюдается не строго, что привело к необходимости введения поправочных коэффициентов, как в случае зависимости (2).

Таким образом, можно ожидать, что положительные результаты испытаний в динамической камере с моделированием условий эксплуатации дадут гарантию того, что уровень выделения формальдегида из исследуемой плиты к определенному сроку не превысит некоторой величины и не будет увеличиваться в дальнейшем. В этом случае во внимание принято выделение только "свободного формальдегида", не связанного со связующим или древесиной. Однако необходимо учитывать освобождение и выделение "гидролитического формальдегида", обра-



Зависимость концентрации формальдегида в воздухе камеры, содержащей ДСП, от продолжительности испытаний

зующегося при разрушении метилольных групп, эфирных и метиленовых мостиков связующего [15]. Такое разрушение имеет место при действии на плиты эксплуатационных факторов, а создаваемых в динамической камере условий недостаточно для его протекания. Этим объясняется несоответствие лабораторных экспериментов и натуральных испытаний, при которых после первоначального спада концентрации формальдегида в жилой комнате в домах из малотоксичных ДП наблюдается относительно постоянный ее уровень или незначительное повышение в течение ряда лет.

Приведенный на рисунке пример является частным случаем увеличения выделения формальдегида из плиты при действии одного из эксплуатационных факторов в сравнительно короткий период испытаний. В естественных условиях имеется множество подобных факторов, действующих продолжительное время.

Выделение "гидролитического" и сорбированного древесной формальдегида связано с возрастом и скоростью старения плиты [15]. Отсюда следует вывод о необходимости кондиционирования ДП перед испытанием в динамической камере с целью приведения состояния испытываемого материала к естественному в натуральных условиях. Условия кондиционирования плит, приведенные в работах [3, 6, 10], по нашему мнению, являются недостаточными, так как герметичный объем, постоянные влажность и температура не могут привести ДП в заданное состояние.

Из приведенных данных видно, что, регулируя параметры, удастся добиться некоторого соответствия испытаний в камере натурным условиям. Следующим этапом должно стать кондиционирование плит перед испытанием с целью достижения степени и скорости ее старения, характерных для условий эксплуатации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Балакин В.М., Коршунова Н.И., Глухих В.В. Методы определения формальдегида, выделяющегося из древесностружечных плит // Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. Свердловск, 1986. С.137-137.

2. Боков А.Н. Методика исследования токсичности строительных материалов и изделий на основе синтетических полимеров в моделированных условиях // Гигиена и токсикология полимерных строительных материалов и некоторых химических веществ (Методика и результаты исследований); Сб. науч. тр. Ростов-на-Дону, 1968. Вып. 1. С. 40-108.

3. Myers G.E. Formaldehyde emission from particleboards and plywood panelling: measurement, mechanism and product standards // *Forest Prod. J.* 1983. Vol. 33, № 5. P. 27-37.

4. Методические указания по санитарно-гигиеническому контролю полимерных строительных материалов, предназначенных для применения в строительстве жилых и общественных зданий. № 2158-80. Утв. 28.03.80. 3-е изд. М., 1980.

5. Godish T., Kanyer B. Formaldehyde source interaction studies // *Forest Prod. J.* 1985. Vol. 35, № 4. P. 13-17.

6. Myers G.E., Nagaoka M. Emission of formaldehyde by particleboards: effect of ventilation and loading on air contamination levels // *Forest Prod. J.* 1981. Vol. 31, № 7. P. 39-44.

7. Hoetjer J.J., Körts F. Das Bestimmungsverfahren der Formaldehydabgabe von Spanplatten im Hinblick auf die Luftkonzentration im Raum // *Holz als Roh- und Werkstoff.* 1981. № 39. S. 391-393.

8. Berge A., Mellegard B. Formaldehyde emission from particleboards - a new method for determination // *Forest Prod. J.* 1979. Vol. 29, № 1.

9. Mohl H.R. Zerstoßungsfreie Schnellprüfmethode zur Bestimmung der Formaldehydaspaltung aus unbeschichteten Spanplatten // *Holz zentralblatt.* 1975. № 67.

10. Myers G.E. The effects of temperature and humidity on formaldehyde emission from UF-bonded boards: a literature critique // *Forest Prod. J.* 1985. Vol. 35, № 9. P. 20-31.

11. Molhave L. The model-room method for measurement of formaldehyde emission from particleboards // J. Holzforschung und Holzverwertung. 1982. Bd. 34, N2. S. 24-27.

12. Marutirky R., Flentge A., Mehlhorn L. Zur Messung der Formaldehydabgabe von Holzwerkstoffen, Baustoffen und Möbel mittels der 1 m^3 Kammer-Methode // Holz als Roh- und Werkstoff. 1987. N8. S. 339-344.

13. Лычев В.А., Иванов Е.К., Цапук А.К. Установка для измерения выделения свободного формальдегида из образцов древесных плит // Повышение эффективности производства древесных плит: Сб. тр. ВНИИдрев. Балабаново, 1986. С. 62.

14. Шедро Д.А., Семеновская Ю.Г. О выделении формальдегида из древесностружечных плит // Деревообрабатывающая промышленность. 1985. № 6. С. 8-10.

15. Шедро Д.А. Химические процессы при прессовании древесностружечных плит и влияние их на выделение формальдегида // Плиты и фанера. 1984. Вып. 2.