

УДК 674.815-41

О.В.Дорохова, А.М.Сингуринди, Л.И.Крюкова,  
М.А.Петрова, К.В.Скоромный  
(Ленинградская лесотехническая академия)

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА ИЗ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

В настоящее время существует большое количество методов снижения токсичности древесностружечных плит. Однако эта проблема до сих пор остается актуальной, так как не найдено простого и эффективного способа, который был бы приемлем для промышленных условий.

Одним из перспективных способов снижения токсичности является применение катализаторов, обеспечивающих уменьшение выделения формальдегида ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) из карбамидоформальдегидной смолы. В последнее время все большее внимание исследователей привлекает пероксид водорода как отвердитель карбамидных смол [1, 2]. Преимущество этого соединения заключается в том, что оно имеет низкую стоимость, является практически нетоксичным веществом, недефицитно, благодаря чему находит широкое применение в народном хозяйстве. Пероксид водорода легко окисляет формальдегид, причем продукты окисления практически не представляют опасности для здоровья человека. Сравнивали выделение формальдегида при отверждении карбамидоформальдегидной смолы пероксидом водорода и обычно используемыми катализаторами. Отверждение смолы марки КФ-МТ (2 г) проводили при температуре  $100^\circ\text{C}$  в течение пяти минут. Катализаторы вводились в виде 20-процентных растворов в количестве 2% от веса абсолютно сухой смолы. Конденсат и раствор газообразного формальдегида, собранные абсорбцией в воду при отверждении смолы, анализировали на содержание формальдегида по реакции с ацетилацетоном. Количество формальдегида, выделяющееся из отвержденного связующего, оценивали по методу WKI

при температуре 60°C в течение четырех часов и модифицированному американскими исследователями эксикаторному методу [3, 4].

Наибольшее выделение формальдегида при отверждении смолы наблюдается при использовании пероксида водорода (табл.1). Это указывает на то, что свободнорадикальная полимеризация по азометиновым группам, по-видимому, не имеет места, как в случае применения персульфата аммония, где выделение формальдегида является наименьшим.

Таблица 1

Влияние вида катализатора на выделение формальдегида из карбаминоформальдегидной смолы

Катализатор	рН 20- процент- ных вод- ных раст- воров ка- тализато- ров	Время же- латинизации, с	Количество CH <sub>2</sub> O, выде- ляющееся в процессе отвержде- ния, мг/г	Количество CH <sub>2</sub> O, выде- ляющееся из отвержденно- го связующе- го по методу под "кол- паком", мкг	
				24	3,5
NH <sub>4</sub> Cl	5,0	55	3,5	24	3,5
AL <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1,4	32	3,2	34	5,4
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5,0	120	7,3	10	1,2
(COOH) <sub>2</sub>	1,1	17	3,0	39	6,5
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	1,8	30	1,9	29	4,3
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	8,2	78	4,4	18	3,5

О конденсационном механизме процесса отверждения карбамидной смолы пероксидом водорода свидетельствует влияние совмещения перекиси водорода с хлоридом аммония на время желатинизации смолы. Общее количество комбинированного катализатора составляло 1% по отношению к абсолютно сухой смоле.

С увеличением в отвердителе доли перекиси водорода время отверждения смолы возрастает (табл.2). Известно, что совмещение инициаторов свободнорадикальных реакций с традиционными патентными катализаторами позволяет сократить время отверждения смолы [3].

Таблица 2

Время желатинизации карбамидоформальдегидной смолы в зависимости от количества перекиси водорода и хлорида аммония

Количество катализатора, %		pH связующего	Время желатинизации при температуре 100°C, с
NH <sub>4</sub> Cl	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		
100	0	6,0	65
75	25	6,0	72
50	50	6,5	84
25	75	7,0	116
0	100	7,3	120

Предполагают [1], что при введении пероксида в карбамидоформальдегидную смолу катализ происходит под действием муравьиной кислоты, образующейся при окислении перекисью водорода свободного формальдегида, присутствующего в данной смоле. Однако повышенное выделение формальдегида при отверждении смолы указывает на более сложный механизм этого процесса. Изменение количества формальдегида (см.табл.1), выделяющегося из отвержденного связующего в обоих методах, носит один и тот же характер. Известно [5], что выделение формальдегида из древесностружечных плит так же, как и из карбамидоформальдегидного связующего, в значительной степени зависит от вида и количества отвердителя. Однако в настоящее время выбор катализаторов, способных снижать токсичность связующего и плит, проводится, как правило, эмпирическим путем.

Физико-химические процессы, протекающие при отверждении смолы, еще недостаточно изучены. В них нельзя разграничить действие переменных различной природы. Поэтому для изучения влияния катализатора на выделение формальдегида из отвержденного связующего использовали метод многомерной статистики — планирование эксперимента [6]. В соответствии с выбранной матрицей планирования было проведено 6 опытов. Количество формальдегида, выделяющееся из отвержденного связующего, характеризуется следующими параметрами:

$y_1$ , мг/г — по методу WKI;

$y_2$ , мкг — по методу "под колпаком".

Исследовалось влияние на эти параметры независимых факторов, определяющих процесс отверждения:

$x_1$  — время отверждения смолы, с;

$x_2$  — количество формальдегида, выделяющееся в процессе отверждения смолы, мг/г.

В данной статье не приводятся алгоритм расчета и анализ полученных уравнений регрессии. Результаты проведенных экспериментов описываются следующими зависимостями:

$$y_1 = 35,78 - 0,37 x_1 + 2,60 x_2, \quad (1)$$

$$y_2 = 5,71 - 0,06 x_1. \quad (2)$$

Уравнения регрессии (1) и (2) адекватно описывают опытные данные и позволяют определить количество  $\text{CH}_2\text{O}$ , выделяющееся из отвержденного связующего.

Наименьшее выделение формальдегида наблюдается при использовании пероксида водорода. Однако время желатинизации карбамидоформальдегидной смолы перекисью водорода не удовлетворяет требованиям ГОСТ 14231-78. Для снижения этого показателя в смолу вводили пероксид водорода совместно с традиционным катализатором — хлоридом аммония.

Увеличение количества пероксида приводит к увеличению выделения формальдегида в процессе отверждения и его снижению из отвержденного связующего, а также к возрастанию времени желатинизации и жизнеспособности (табл.3).

Таблица 3

Характеристика модифицированного карбамидоформальдегидного связующего с 2%  $\text{NH}_4\text{Cl}$

Количество пероксида водорода, %	Количество $\text{CH}_2\text{O}$ , выделяющееся в процессе отверждения, мг/г	Количество $\text{CH}_2\text{O}$ , выделяющееся из отвержденного связующего по методу		Время желатинизации, с	Жизнеспособность, ч
		WKI, мг/г	"под колпаком", мкг		
0	3,5	24	3,5	55	8
1	0	14	2,6	60	-
2	3,1	10	2,6	65	..
3	6,8	9	2,3	68	10

С разработанными композициями связующего были изготовлены древесностружечные плиты толщиной 10 мм и определены их токсичность и физико-механические свойства. Режим прессования: температура -  $160^\circ\text{C}$ , продолжительность - 0,3 мин/мм, удельное давление - 2,0 МПа.

Токсичность плит, изготовленных с использованием связующего, содержащего пероксид водорода, ниже токсичности контрольных (табл.4).

Таблица 4

Токсичность и физико-химические свойства древесностружечных плит на основе модифицированного карбаминоформальдегидного связующего

Катализатор	Выделение формальдегида, мг/100г плиты	Плотность $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	Предел прочности $\sigma_{изг}$ , МПа	Набухание Н, %	Влажность W, %
2% NH <sub>4</sub> Cl	30	696	25	27	5,0
2% NH <sub>4</sub> Cl+2% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20	690	30	25	9,0
2% NH <sub>4</sub> Cl+5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	22	680	28	23	8,0

Оптимальное количество перекиси, обеспечивающее снижение токсичности плит, составляет 2%. Применение пероксида способствует увеличению предела прочности плит на изгиб.

### Литература

1. Отверждение мочевиноформальдегидных смол пероксидом водорода/ Эильберман Е.Н., Фирсов Н.Н., Старков А.А. и др.//ЖПХ. 1986. № 2. С.429-431.

2. Chapman K.M. Hydrogen peroxide as a resin cure accelerator // S.Adnes. 1986. Vol. 19. №2.P. 137-151.

3. Roffael E. Die Formaldehyd-abgabe von Spap-lafien und anderen werkstoffen DRW. Stuttgart, 1982. S. 1849.

4. Meyer B.,Hermanns K. Formaldehyde release from ureaformaldehyde bonded wood Products // J. of applied Polymer Science. Applied Polymer Symposium. 1984. N40. S. 27-39.

5. Kellner M. Meranie uvolneneho formaldehydu z vzsingch materialov // Drevo. 1980. Rocnik 35. №6. S. 163-166.

Б. Адлер Ю.П., Маркова Е.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М.: Наука, 1971. 283 с.

УДК 674.815-41:630.824.834

Н.И.Коршунова, Б.А.Кислицына, С.А.Орлов,  
Ю.Ю.Горбунова  
(Уральский лесотехнический институт)

## ВЛИЯНИЕ ТИПА И КОЛИЧЕСТВА ОТВЕРДИТЕЛЯ НА ВЫДЕЛЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

Доля формальдегида, выделяющегося из карбамидоформальдегидного связующего (КФС) в процессе производства и эксплуатации древесностружечных плит (ДСП), составляет более 90% от общего количества выделяющегося формальдегида. Закономерности устанавливаемые при исследовании процессов отверждения и деструкции КФС, позволяют выявить характер влияния некоторых факторов на выделение формальдегида из ДСП.

В данной работе исследовано влияние количества (1;5;10%) и типа отвердителя (хлорид аммония и реагент ОХА) на выделение формальдегида при тверждении карбамидоформальдегидной смолы марки КФ-МГ.

Процесс выделения формальдегида при отверждении КФС изучали на ранее описанной установке при скорости воздуха 0,3 л/мин, времени отверждения 30 мин. Отверждение КФС проводили при двух температурах: 100 и 160°C, которые наблюдаются соответственно во внутреннем и наружном слое Коршунова Н.И., Шкалева И.С., Палихова Н.В. Влияние мольного соотношения исходных компонентов и температуры на выделение формальдегида при отверждении карбамидоформальдегидных олигомеров//Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. Свердловск, 1988, С.75-80.