

**Е.М. Разиньков**  
(Воронежская государственная  
лесотехническая академия)

## **КОМПЛЕКСНЫЕ ПРЕПАРАТЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МАЛОТОКСИЧНЫХ БИОЗАЩИЩЕННЫХ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ**

В работе приведены результаты исследований применимости различных химических препаратов комплексного действия, снижающих выделение из древесностружечных плит формальдегида и одновременно обеспечивающих биостойкость плит. В качестве таких препаратов можно применять хромо-медно-борное соединение ХМБВ - 3324 и пентахлорфенолят натрия. Полученные плиты на фенолоформальдегидном связующем с применением этих препаратов разрешены Минздравом РФ для использования в жилых помещениях.

В настоящее время древесностружечные плиты (ДССтП) находят широкое применение в различных областях народного хозяйства, в том числе в строительстве: в конструкциях полов, стеновых панелей малоэтажных деревянных домов и др. Основными видами связующего при производстве таких ДССтП являются карбамидоформальдегидные и фенолоформальдегидные смолы. Полученные на таких связующих плиты имеют повышенную токсичность за счет выделения из них вредного для человека газа - формальдегида. В то же время основными требованиями к ДССтП при их эксплуатации в таких конструкциях, кроме прочности, атмосферо-, водостойкости, являются пониженная токсичность и биозащищенность.

Наиболее эффективным способом снижения выделения из плит формальдегида является использование в технологии ДССтП химических веществ (акцепторов), взаимодействующих с формальдегидом. В настоящее время для этих целей в производстве используется карбамид. Однако его использование приводит к снижению физико-механических свойств плит.

Для биозащиты ДССтП рекомендован целый ряд эффективных антисептиков и способов их введения в стружечно-клеевую смесь.

Однако для получения малотоксичных и биозащищенных ДСтП не всегда эффективно введение в стружечно-клеевую смесь двух или нескольких химических веществ, одни из которых являются акцепторами формальдегида, а другие антисептиками. Это связано с возможностью химической реакции между несколькими веществами, в результате эффективность действия каждого из них или значительно снижается, или же практически исчезает. Для исключения такого отрицательного эффекта необходимо использовать препараты комплексного действия, обеспечивающие одновременно снижение токсичности и биозащиту ДСтП.

Цель нашей работы состояла в поиске химических препаратов комплексного действия, обладающих одновременно свойствами акцептора формальдегида и антисептика.

При поиске таких препаратов нами прежде всего были исследованы хромомедно-борные препараты, в состав которых входят бихромат натрия, медный купорос, бура и борная кислота, а также пентахлорфенолят натрия (ПХФН). Обоснованность такого выбора состояла в высокой эффективности этих препаратов для биозащиты плит, что было показано нами в ряде работ. Исходя из возможности химического взаимодействия этих препаратов с формальдегидом в ДСтП, указанные препараты были исследованы на предмет взаимодействия их с формальдегидом.

Сначала были проведены исследования с препаратом ХМББ-3324, включающим бихромат натрия, медный купорос, буру и борную кислоту в массовом соотношении 3:3:2:4. Химический анализ показал, что медный купорос в исследуемом растворе практически полностью выпадает в осадок. Борная кислота и бура присутствуют в нем в неионизированном состоянии. Следовательно, эти вещества не могут вступать в химическое соединение с формальдегидом и поэтому комплексное действие хромомедно-борных антисептиков может быть обеспечено только за счет бихромата натрия.

Бихромат натрия в исследуемом растворе присутствует в основном в виде свободных ионов натрия и ионов  $\text{HCr}_2\text{O}_7$  или  $\text{HCrO}_4$ . Как показали поставленные нами опыты, в щелочной и нейтральной средах с формальдегидом бихромат натрия не взаимодействует. Интенсивность полосы поглощения (за реакцией следили спектрометрическим методом) хромат-иона ( $\lambda=380$  нм) не изменяется по крайней мере в течение 5 ч. В кислой же среде, для получения ко-

торой достаточно добавить 10-15 мл серной кислоты на 1 л водного раствора, формальдегид интенсивно окисляется.

Было установлено, что в водном растворе при комнатной температуре реакция окисления формальдегида при данном значении рН раствора имеет общий второй и первый порядок по формальдегиду и бихромату натрия. Отсюда следует, что в стадии, определяющей скорость реакции, происходит необратимое взаимодействие молекулы бихромата натрия с молекулой формальдегида.

С целью определения влияния рН раствора на скорость реакции бихромата натрия с формальдегидом были измерены константы скорости реакции при добавлении 15, 10 и 5 мл концентрированной серной кислоты на 1 л раствора.

Как показали полученные данные, с увеличением содержания в растворе кислоты константа скорости реакции формальдегида с бихроматом натрия возрастает.

С целью выявления возможности использования препаратов, основанных на комбинации всех четырех компонентов, для биоазащиты и снижения токсичности плит был исследован 8%-й водный раствор препарата ХМББ-3324. Исследования проводили методом УФ-спектроскопии на приборе «Specord» производства фирмы «Carl Zeiss Jena».

Для снятия УФ-спектров медного купороса 20 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и 10 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  растворяли в 1 л дистиллированной воды и полученный раствор разбавляли в 10 раз. Для снятия спектров бихромата натрия растворяли в 0,05 н растворе едкого натра. При снятии спектров буры и борной кислоты использовали их 0,1%-е растворы.

Анализ полученных данных показал, что максимальная длина волны для медного купороса ( $\lambda_{\text{max}}$ ) составляет 760 нм, для бихромата натрия - 278 нм. Спектры поглощения растворов буры и борной кислоты лежат в пределах до 200 нм, а избирательное поглощение этих растворов в данной области отсутствует.

При снятии спектра препарата ХМББ-3324 снимали спектры медного купороса и бихромата натрия в препарате. При снятии спектра медного купороса препарат разводили в 10 раз. Для предотвращения гидролиза в раствор добавляли 10% серной кислоты. Установили, что спектр медного купороса в препарате идентичен спектру стандартного раствора медного купороса.

## Электронный архив УГЛТУ

При снятии спектра бихромата натрия в препарате последний разводили в 2500 раз. Установили, что длина волны для бихромата натрия в препарате незначительно отличается от длины волны стандартного раствора бихромата натрия и составляет 260 нм (вместо 278 нм).

Поскольку при приготовлении раствора препарата ХМБВ-3324 идет химическая реакция с образованием нерастворимого гидрата окиси меди, определяли количественное присутствие меди в растворе. Для этого раствор препарата центрифугировали в течение 30 мин. при скорости 900 об/мин и снимали его УФ-спектры после отделения осадка. В результате было установлено, что в растворе находится около 1% меди, а остальная ее часть выпадает в осадок.

Таким образом, в растворе ХМБВ-3324 присутствует практически вся масса кислых хромат и бихромат-ионов, неионизированная борная кислота, а в осадке - гидроокись меди. Следовательно, другие вещества, входящие в препарат, не должны мешать взаимодействию бихромата натрия с формальдегидом. Для выявления химического взаимодействия препарата с древесиной на ИК-спектрофотометре в диапазоне  $400-4000 \text{ см}^{-1}$  были сняты спектры трех образцов древесины осины, запрессованных в сухой, прокаленный бромистый калий: не пропитанной раствором (образец № 1); пропитанной раствором и подвергнутой в течение 8 мин. термообработке при температуре  $140^\circ\text{C}$  (образец № 2) и  $180^\circ\text{C}$  (образец № 3). Для всех трех образцов были получены спектры поглощения. В луч сравнения помещали таблетку бромистого калия.

Результаты показали, что при нанесении водного раствора препарата ХМБВ-3324 на древесину никаких химических изменений не происходит, т.е. древесина с препаратом практически не взаимодействует.

Возможность взаимодействия пентахлорфенолята с формальдегидом определялась спектрометрическим методом. Анион пентахлорфенолята натрия поглощает в УФ-области с  $\lambda_{\text{max}} = 320 \text{ нм}$ . Для предотвращения гидролиза пентахлорфенолята исследования проводили в 0,01 н водного раствора едкого натра. При этом было установлено, что добавление в 40 мл водного раствора пентахлорфенолята натрия 0,1 мл раствора формальдегида концентрированного оптическую плотность раствора практически не изменяет, т.е. образования метоксильного производного не происходит. При обработке пентахлорфенолятом натрия древесных частиц или при введении

его в смолу возможно подкисление раствора и образование пентахлорфенола. Поэтому при получении плит не исключена возможность связывания формальдегида с пентахлорфенолятом натрия. Взаимодействии хлорфенолята натрия с формальдегидом возможно лишь по гидроксильной группе, поскольку все основные положения в бензольном ядре замещены атомами хлора.

Таким образом, пентохлорфенолят натрия, как и препарат ХМВВ-3324, способен к взаимодействию с формальдегидом.

Для токсикологических и биологических испытаний были изготовлены ДСтП без содержания и с содержанием препаратов ХМВВ-3324 и ПХФН. Токсикологические испытания проводили камерным методом совместно с ВНИИГИНТОКСом (г.Киев) при однократном воздухообмене, различной насыщенности объема воздуха камеры плитами и при температуре 20 и 40°C (применительно к эксплуатации соответственно в северной и средней зонах России). Плотность плит составляла 750 кг/м<sup>3</sup>, влажность - 8%. Плиты были гидрофобизированы.

Биологические испытания плит (после выдерживания образцов в течение трех месяцев на культуре гриба Кониофора Церебелла) показали, что исследуемые препараты обеспечивают биостойкость плит при содержании в них препаратов 1-2% в зависимости от вида и способа введения их в стружечно-клеевую смесь.

Результаты испытаний физико-механических свойств плит показали, что исследованные препараты отрицательного влияния на свойства ДСтП не оказывают.

Результаты токсикологических испытаний ДСтП на карбамидо-, фенолоформальдегидных связующих показали, что лучшими свойствами обладают плиты на фенолоформальдегидном связующем (смоле марки СФЖ - 3014).

На основании полученных данных Минздравом РФ сделано следующее заключение о возможности использования плит на смоле СФЖ-3014 в жилых помещениях.

Токсикологическим требованиям отвечают следующие биостойкие плиты на смоле СФЖ-3014, насыщенность которыми объема помещения в м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup> не превышает указанных ниже в скобках значений:

- без добавки ПХФН и ХМВВ-3324 через 1,5 мес. после изготовления - в северной (1,5) и средней (0,4) зонах;
- без добавки ПХФН и ХМВВ-3324 через 1,5 мес. - в северной (0,4) и через 2,5 мес. - в средней (0,4) зоне;

## Электронный архив УГЛТУ

- с добавкой 1,5 и 2,0% ПХФН (при введении его в смолу) через 1,5 мес. - в северной (1,5) и средней (1,5) зонах;

-с добавкой 1,5% ХМБВ-3324 (при нанесении его в порошкообразном виде на стружку) через 1,5 мес.- в северной (1,5) зоне и через 2,5 мес.- в северной (1,5) и средней (1,5) зонах;

-с добавкой 0,5% ХМБВ-3324 (при введении в плиты способом опрыскивания стружки) через 1,5 мес.- в северной (1,5) и средней (0,4) зонах и через 2,5 мес.- в средней (1,5) зоне;

- с добавкой 1,0% ХМБВ-3324 (при введении в плиты способом опрыскивания стружки) через 1,5 мес.- в северной (1,5) и средней (0,4) зонах и через 2,5 мес. - в средней (1,5) зоне;

-с добавкой 1,5 ХМБВ-3324 (при ведении в плиты способом опрыскивания стружки) через 1,5 мес.- в северной (1,5) и средней (1,5) зонах.

Минздрав РФ включил эти плиты в «Перечень полимерных материалов, разрешенных к применению в строительстве».

УДК 674.815 - 41: 613.63

Е.М. Разиньков  
(Воронежская государственная  
лесотехническая академия)

### **ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ КАРБАМИДО-, ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ РАСТРОВОЙ МИКРОСКОПИИ**

В работе приведены результаты исследований применимости различных химических препаратов комплексного действия, снижающих выделение из древесностружечных плит формальдегида и одновременно обеспечивающих биостойкость плит. В качестве таких препаратов можно применять хромо-медноборное соединение ХМБВ - 3324 и пентахлорфенолят натрия. Полученные плиты на фенолоформальдегидном связующем с применением этих препаратов разрешены Минздравом РФ для использования в жилых помещениях.

Синтетические смолы находят широкое применение в деревообработке. Наиболее применяемыми из них являются карбамидоформальдегидные (КФС) и фенолоформальдегидные (ФФС). Эти