



## ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 630\*824.(832+834)

**В.М. Меркелов, Е.А. Макеев**

Меркелов Владимир Михайлович родился в 1955 г., окончил в 1981 г. Брянский технологический институт, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой технологии деревообработки Брянской государственной инженерно-технологической академии. Имеет более 70 научных работ в различных областях деревообработки.



Макеев Евгений Александрович родился в 1975 г., окончил в 1999 г. Брянскую государственную инженерно-технологическую академию, ассистент кафедры технологии деревообработки БГИТА. Имеет 9 научных работ в области деревообработки.

**СНИЖЕНИЕ ТОКСИЧНОСТИ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ КЛЕЕВ**

Приведен анализ возможных мероприятий по снижению токсичности плитных древесных материалов с карбамидоформальдегидными связующими; установлено влияние белковых модифицирующих добавок на свойства карбамидоформальдегидных смол, клеев и древесных материалов на их основе.

*Ключевые слова:* карбамидоформальдегидные смолы, токсичность, модифицирующие добавки, реакция переамидирования, формальдегид.

В деревообрабатывающей промышленности РФ основой производства практически всего спектра плитных материалов и мебели являются карбамидоформальдегидные (КФ) смолы. Широкое применение эти смолы получили из-за низкой стоимости. Значительным недостатком КФ полимеров является их токсичность, обусловленная, в основном, выделением формальдегида (ФА) из смол и клеев как в процессе производства, так и из готовой продукции.

В промышленно развитых регионах страны, несмотря на спад производства в последние годы, содержание ФА в атмосфере превышает ПДК в несколько раз ( $\text{ПДК}_{\text{атм}} = 0,05 \text{ мг/м}^3$ ). По данным Гидрометеоцентра, в Брянской области ФА в атмосфере в среднем в 1,5–2 раза выше допустимого.

В мире обозначилась тенденция на сокращение использования в производстве древесных плитных материалов связующих на основе КФ смол. В таких странах, как США и Япония, интенсивно возрастает доля плит, производимых с использованием полиизоцианатов и совмещенных связующих. Однако в России КФ смолы в силу своей дешевизны, по всей видимости, сохранятся как основной вид связующего для древесностружечных плит (ДСтП) еще длительное время.

В последние годы потребители, производители и заинтересованные организации стали уделять большое внимание санитарно-гигиенической чистоте продукции. Так, решением Европейской плитной федерации соблюдение жестких экологических требований европейского стандарта EN-71-3 признано обязательным при изготовлении древесных плит.

В связи с этим возникает необходимость разработки мероприятий по снижению токсичности плит и древесных материалов, изготавливаемых с применением токсичных синтетических клеев, что в общем виде можно определить как повышение экологической безопасности.

Не смотря на то, что проведено множество исследований по снижению токсичности КФ смол, клеев и продукции на их основе, а также повышению экологической безопасности их производства (загрязнение окружающей среды отходами, содержащими ФА) [1, 3, 6–9], окончательно эти проблемы не решены.

Необходимо отметить, что в последних исследованиях [4] установлены причины высокого содержания свободного ФА в древесных плитных материалах, выявлены как минимум четыре фактора. Так, при высокотемпературном прессовании ( $t > 115^{\circ}\text{C}$ ) накопление свободного ФА в древесном материале происходит за счет следующих процессов:

выделение ФА из компонентов древесины, как результат термопревращений древесины в процессе производства;

окисление метанола, содержащегося в формалине и готовых смолах в концентрациях, существенно превосходящих свободный ФА;

химические реакции гидроксиметиленовых групп с образованием диметиленэфирных и метиленовых связей по мере углубления процесса конденсации;

термогидролитические процессы в полимере.

До недавнего времени во всем мире для склеивания фанеры и прочих древесных материалов применяли белковые клеи, изготавливаемые на основе кровяного альбумина, молочного казеина, а также растительных белков с введением в них активных и неактивных наполнителей.

Основным недостатком белковых клеев является их невысокая водостойкость, что обусловлено растворимостью солей, образуемых при взаимодействии клеобразователей ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$  и др.) с белками. В настоящее время они почти полностью заменены синтетическими клеями, так как многие натуральные клеи, будучи нетоксичными, обладают низкими

адгезией и стойкостью к внешним воздействиям и имеют стоимость выше, чем многие синтетические.

Существует возможность получения клеевых композиций из отходов производства подсолнечного масла (жмых, шрот). Эти композиции дешевле КФ клеев, доступны, обладают удовлетворительными характеристиками и по своим свойствам аналогичны казеиновым. Растительные белки получают экстракцией из подсолнечного жмыха и шрота в 0,2 ... 0,3 %-м водном растворе щелочи при модуле (соотношение между экстрагируемым веществом и воднощелочным раствором) от 1 : 8 до 1 : 16 в зависимости от вида сырья и его набухаемости. Экстрагирование производят при перемешивании раствора с температурой 15 ... 25 °С в течение 0,5 ... 1,0 ч (зависит от вида сырья, тонкости помола, объема экстрактора, степени денатурации белков в сырье).

В России неразвито широкое промышленное производство клеев из растительных белковых отходов сельскохозяйственной продукции, так как большинство деревообрабатывающих предприятий, выпускающих клеевые плитные материалы, ориентированы на выпуск и использование КФ смол и не меняют устоявшуюся технологию.

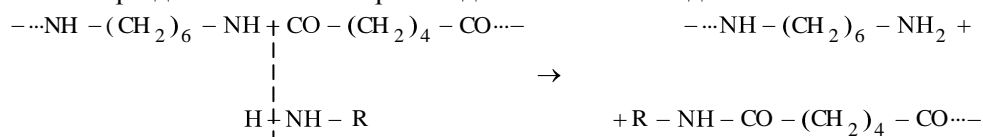
Цель наших исследований – изучить возможность использования для склеивания древесины и древесных материалов не белковых клеев в чистом виде, а растительного белка как модифицирующей добавки к КФ клеям для связывания ФА и повышения эластичности и водостойкости изделий.

В ходе исследований установлено, что белковые клеевые композиции при введении их в состав КФ клеев не позволяют надежно связать свободный ФА.

В связи с этим нами изучена возможность изменения химической структуры белков путем реакции переамидирования в целях получения белковых модифицирующих добавок (БМД) с нужными свойствами (реакции переамидирования, протекающие в процессе поликонденсации полиамидов, были подробно исследованы В.В. Коршаком [2]).

Реакции переамидирования протекают под влиянием кислоты или амина.

При действии амина происходит аминолиз амидной связи:



Эта реакция приводит к уменьшению средней молекулярной массы полиамидов и образованию свободных концевых групп  $\text{---NH}_2$ .

По аналогии с рассмотренной реакцией нами исследована возможность переамидирования мочевиной белка, входящего в состав БМД. Теоретически реакция может быть отражена следующей схемой:



## Результаты испытаний клеев

Показатель	Значение показателя для клея КФ-МТ-15	
	по ТУ 6-06-12-88	с добавкой 5 % белкового модификатора
Содержание ФА, мг/м <sup>3</sup> :		
климатическая камера	0,0660	0,0088
рабочая зона	0,7500	0,4000
Предел прочности при скалывании, МПа	2,2	2,5

Примечание. ПДК ФА для воздуха помещений и рабочей зоны по ТУ 6-06-12-88 составляет соответственно 0,01 и 0,50 мг/м<sup>3</sup>.

Данная добавка не снижает жизнеспособность КФ смолы и КФ клея, а также практически не влияет на процесс их отверждения, что отличает ее от мочевины в чистом виде как модификатора КФ смолы (мочевина снижает жизнеспособность КФ смолы в 2–3 раза).

После полного отверждения КФ клея содержание свободного ФА находится в допустимых пределах и позволяет снизить выделения ФА в рабочей зоне пресса. Это подтверждено санитарно-химическими исследованиями, проведенными нами в Центре государственного санитарно-эпидемиологического надзора Брянской области, в соответствии с ГОСТ 30255–95 «Мебель, древесные и полимерные материалы. Метод определения ФА и других вредных летучих химических веществ в климатических камерах» и ГОСТ 12.1.005–88 «ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны».

Образцы для исследования были изготовлены в виде 3-слойной фанеры, склеенной клеем на основе КФ смолы марки КФ-МТ-15 с добавлением 1 % хлористого аммония и 5 % БМД. Исследования проводили при следующих условиях: насыщенность – 1 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>, температура –  $t = (23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ , воздухообмен – 1 объем/ч. Установлено, что на 30-е сутки среднее значение летучих веществ (ФА) в климатической камере составило 0,0088 мг/м<sup>3</sup> при ПДК ФА для воздуха помещений в 0,01 мг/м<sup>3</sup> (по стандартам России).

По прочности клей КФ-МТ-15 с добавкой БМД (см. таблицу) несколько превосходит немодифицированный (прочность при скалывании фанеры после 24-часового вымачивания в воде выше).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анохин, Е.А. К методу определения десорбции формальдегида из древесностружечных плит [Текст] / Е.А. Анохин // Древесные плиты. Теория и практика: 4-й Научно-практ. семинар, С.-Петербург, 21–22 марта 2001. – СПб.: Изд-во СПбЛТА, 2000. – С. 80–82.
2. Коршак, В.В. Неравновесная поликонденсация [Текст] / В.В. Коршак, С.В. Виноградова. – М.: Химия, 1972. – 501 с.
3. Леонович, А.А. Кремнезем для наполнения карбамидоформальдегидных смол при производстве древесностружечных плит [Текст] / А.А. Леонович // Про-

блемы химической переработки древесного сырья: сб. тр. / СПбЛТА. – СПб.: Изд-во СПбЛТА, 2000. – С. 172–174.

4. *Мальцев, В.В.* Технология эффективной детоксикации карбамидоформальдегидных смол [Текст] / В.В. Мальцев // Состояние и перспективы развития производства древесных плит: тез. докл. междунар. научно-практ. семинара, 20–21 марта 2002 г. – Балабаново, 2002. – 100 с.

5. *Марч, Дж.* Органическая химия. Реакции, механизмы и структура Т. 3 [Текст]: углубленный курс для университетов и химических вузов; в 4-х т.; пер. с англ. / Дж. Марч. – М.: Мир, 1987. – 459 с.

6. *Разиньков, Е.М.* Оптимизация процесса получения древесностружечных плит заданной прочности [Текст] / Е.М. Разиньков // Вестн. Центр.-Черноземного регионального отд. наук о лесе АЕН / ВГЛТА. Вып. 1. – Воронеж: ВГЛТА, 1998. – С. 78–82.

7. *Разиньков, Е.М.* Получение малотоксичных древесностружечных плит [Текст] / Е.М. Разиньков, В.И. Соловецкий // Вест. Центр.-Черноземного регионального отд. наук о лесе АЕН / ВГЛТА. Вып. 1. – Воронеж: ВГЛТА, 1998. – С. 96–101.

8. *Хотилевич, П.А.* Методы снижения токсичности древесностружечных плит [Текст] / П.А. Хотилевич // Проблемы химической переработки древесного сырья: сб. тр. / СПбЛТА. – СПб.: Изд-во СПбЛТА, 2000. – С. 160–163.

9. *Шалашов, А.П.* Контроль загрязнения воздуха жилых помещений формальдегидом, выделяющимся из древесных материалов и изделий из них [Текст] / А.П. Шалашов, Е.А. Бажанов, Б.К. Иванов // Древесные плиты. Теория и практика: 4-й Научно-практ. семинар, С.-Петербург, 21–22 марта 2001. – СПб.: Изд-во СПбЛТА, 2000. – С. 80–82.

*V.M. Merkelov, E.A. Makeev*

### **Modification of Urea-formaldehyde Glues**

Analysis of possible events aimed at reduction of toxicity of board wood materials with urea-formaldehyde binders is carried out; influence of protein modifying agents on characteristics of urea-formaldehyde resins, glues and wood materials based on them is set.