

УДК [674.816.3:547.458.61]:502.17

Е. В. Дубоделова, ст. преподаватель (БГТУ); П. И. Письменский, аспирант (БГТУ);
Т. В. Соловьева, профессор (БГТУ); И. А. Хмызов, доцент (БГТУ);
Е. Н. Скачков, ст. науч. сотрудник (ГНУ «ЦБС НАН Беларуси»)

ВЛИЯНИЕ КРАХМАЛСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ НА ЭКОЛОГИЧЕСКУЮ БЕЗОПАСНОСТЬ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

В данной статье представлены результаты исследований влияния крахмала и крахмалсодержащих продуктов и различных катализаторов отверждения на экологическую безопасность и физико-механические показатели древесностружечных плит. Для объяснения полученных результатов проведено рентгенофазовое исследование композиций связующего, состоящего из карбамидо-формальдегидной смолы и крахмальных клейстеров низкой вязкости (14 с по ВЗ-4). Установлено, что замена 15% карбамидо-формальдегидных олигомеров на крахмалсодержащие продукты снижает выделение свободного формальдегида из плит, сохраняя их прочностные показатели на уровне требований действующих межгосударственных стандартов. Результаты лабораторных исследований прошли опытно-промышленную проверку в условиях цеха ДСП ОАО «Витебскдрев» в 2009 г. и могут представить интерес для производителей древесностружечных плит Республики Беларусь.

In given article results of researches of influence of starch and starch-containing products and various catalysts harden on ecological safety and physicomеchanical parameters particle board are presented. For an explanation of the received results it is lead X-ray analysis of compositions coupling agent, consisting of urea-formaldehyde pitches and крахмальных pastes of low viscosity (14 with on ВЗ-4). It is established, that replacement of 15% urea-formaldehyde oligomers on starch-containing products reduce allocation of free formaldehyde from plates, keeping them strength parameters at a level of requirements of working interstate standards. Results of laboratory researches have passed trial check in conditions of shop DSP of Open Society «Vitebskdrev» in 2009 and can be of interest for manufacturers particle board of Byelorussia.

Введение. Общий объем производства древесностружечных плит (ДСтП) общего назначения в мире неуклонно возрастает. Процесс их удорожания развивается стремительными темпами, т. к. требования к санитарно-гигиеническим показателям периодически пересматриваются и ужесточаются. Это связано с отрицательным влиянием на здоровье человека формальдегида, выделяемого из ДСтП при производстве и в процессе эксплуатации [1–2]. Основным его источником являются карбамидо-формальдегидные олигомеры (КФО), которые применяют в производстве плит в качестве связующего, обеспечивая им требуемые стандартами физико-механические показатели. Производимая плита по содержанию свободного формальдегида должна соответствовать классу эмиссии E1 (до 8 мг/100 г плиты) [3]. Однако в настоящее время достижение стабильности по этому показателю является проблематичным.

Анализ литературы показал, что наилучшие результаты достигаются при введении в состав карбамидо-формальдегидного связующего акцепторов формальдегида [4]. Поэтому представляет интерес использование природного полимера – крахмала и содержащих его продуктов, т. к. он содержит в своем составе большое количество метилольных групп и поэтому потенциально может сорбировать свободный формальдегид.

Крахмалсодержащие продукты могут способствовать увеличению адгезионной прочно-

сти в системе «связующее – древесина» и образованию оптимальной пространственной структуры полимера за счет высокого сродства данных соединений как к карбамидо-формальдегидной смоле, так и к самой древесине. Комбинация указанных веществ с карбамидо-формальдегидными олигомерами, судя по литературным данным [5, 6], может способствовать снижению эмиссии свободного формальдегида в ДСтП общего назначения. Поэтому целью работы являлось получение экологически безопасных ДСтП за счет использования в составе связующего крахмалсодержащих продуктов.

Основная часть. В данной работе были проведены исследования, направленные на изучение влияния добавок крахмала и крахмалсодержащих продуктов на экологическую безопасность и физико-механические показатели ДСтП. Для этого в лабораторных условиях кафедры ХПД изготавливали образцы ДСтП с добавками в составе карбамидоформальдегидного связующего и без них (согласно традиционной технологии). При приготовлении связующего использовали различные виды крахмалсодержащих продуктов – картофельный и кукурузный крахмалы, муку ржаную, крахмальную патоку, картофельную муку и мезгу. Для придания составам технологической вязкости – 14 с по ВЗ-4 при высокой концентрации

от 14 до 15% применяли ферментативный гидролиз. Дополнительно использовали экструзионные крахмалопродукты, т. к., предположительно, они обладают улучшенной способностью к ферментативному гидролизу [6].

При проведении эксперимента исследовали влияние вида крахмалопродукта на способность к ферментативному гидролизу. Установлено, что данная зависимость является типичной для всех видов крахмалсодержащих продуктов, как в начальный момент времени, так и при его хранении (рис. 1). Необходимость исследования изменения вязкости крахмалсодержащих продуктов в зависимости от продолжительности хранения была обусловлена тем, что крахмальные клейстеры высокой концентрации склонны к ретроградации.

Из представленных на рис. 1 данных видно, что для приготовления крахмального клейстера, обладающего низкой вязкостью при высокой концентрации, может быть использован любой крахмал и крахмалсодержащий продукт.

В табл. 1 показано влияние вида крахмалопродукта на показатели качества ДСтП. При изготовлении ДСтП с использованием крахмального клейстера в композиции расход карбамидо-формальдегидных олигомеров был снижен на 15% по сравнению образцами, полученными по традиционной технологии.

Из табл. 1 видно, что все исследуемые крахмалы и крахмалсодержащие продукты обеспе-

чивают повышение физико-механических показателей ДСтП на величину от 15 до 25%. При этом проведение экструзии крахмалов экономически нецелесообразно, т. к. не оказывает существенного влияния на физико-механические показатели плит. В свою очередь, наблюдалось явное снижение содержания свободного формальдегида от 10,2 до 6,5 мг/100 г плиты, что обусловлено наличием в крахмале и крахмалсодержащих продуктах метилольных групп, связывающих выделяющийся формальдегид и способствующих преимущественному образованию углерод-углеродных связей в процессе прессования плит.

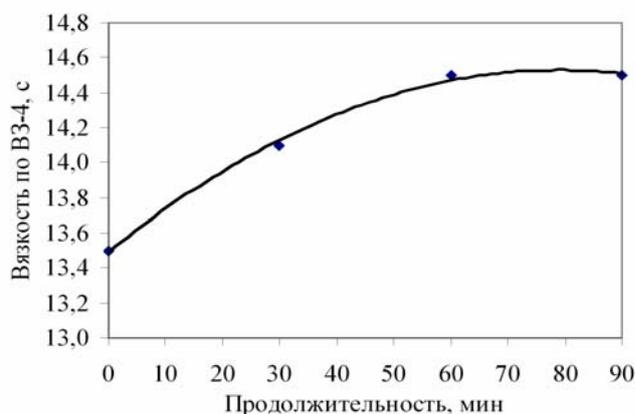


Рис. 1. Динамика изменения вязкости крахмалсодержащих продуктов во времени

Таблица 1

Влияние вида крахмала и крахмалсодержащих продуктов на экологическую безопасность и физико-механические показатели ДСтП

Наименование образцов	Показатели качества ДСтП плотностью 600 кг/м ³			
	Толщина, мм	Предел прочности при изгибе, МПа	Разбухание по толщине, %	Содержание свободного формальдегида, мг/100 г плиты
Образцы, полученные по традиционной технологии	17,3	11,6	22,2	10,2
Образцы, полученные с добавками:				
– картофельного крахмала	17,2	11,6	17,9	7,7
– картофельного крахмала, обработанного сшивающим агентом в количестве 2,5%	16,7	13,0	26,9	7,9
– картофельного крахмала, обработанного сшивающим агентом в количестве 5%	16,9	11,5	22,7	7,8
– экструзионного картофельного крахмала	17,4	11,4	21,5	7,5
– экструзионного кукурузного крахмала	17,4	11,7	23,8	8,2
– смеси экструзионных картофельного и кукурузного крахмалов в соотношении 1 : 1	16,9	12,5	18,9	7,9
– крахмальной патоки	17,1	11,8	23,4	7,7
– ржаной муки	16,5	12,4	19,2	8,5
– картофельной муки	16,2	9,3	13,4	6,5
– картофельной мезги	16,5	10,2	15,2	7,8

Объяснить повышение физико-механических показателей ДСтП при введении в состав связующего природных крахмалов и подвергнутых экструзии можно с привлечением рентгенофазового анализа. Известно, что для крахмала характерна аморфно-кристаллическая структура [6]. На рис. 2 приведены дифрактограммы экструдированных картофельного 2 и кукурузного 3 крахмалов. Для сравнения здесь же представлена рентгенограмма природного картофельного крахмала 1. Из рис. 2 видно, что рентгенограммы экструдированных образцов картофельного 2 и кукурузного 3 крахмала являются размытыми. Дискретные максимумы, характерные для рентгенограммы нативного образца 1, на дифракционных кривых 2 и 3 отсутствуют, что свидетельствует о разрушении кристаллитов исходных природных крахмалов в процессе экструзии. Действительно, на обеих рентгенограммах экструдированных образцов (кривые 2 и 3) проявляется только аморфное гало, обусловленное диффузным рассеянием от неупорядоченной фазы композита. Из представленных на рис. 2 данных видно, что рентгенограммы принципиально не отличаются, и поэтому существенного различия в физико-механических показателях плит не было зафиксировано.

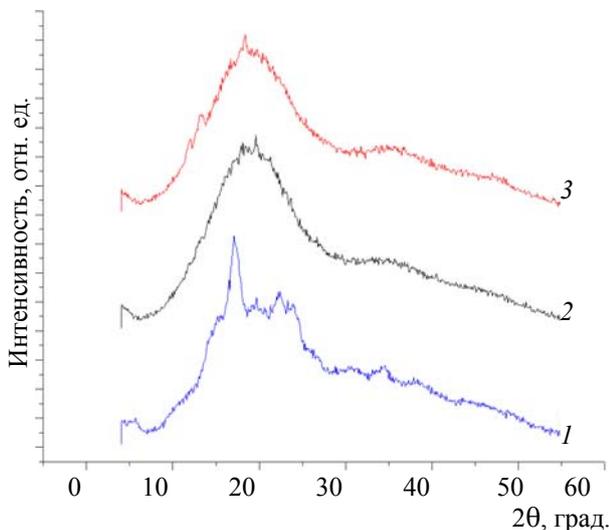


Рис. 2. Рентгенодифрактограммы крахмалов: 1 – картофельного; 2 – экструдированного картофельного; 3 – экструдированного кукурузного

Известно, что на экологическую безопасность ДСтП оказывают влияние катализаторы отверждения карбамидо-формальдегидного связующего [1]. Процесс его отверждения – это образование поперечных сшивок между макромолекулами в результате взаимодействия метилольных групп между собой и водородом амидной группы.

Скорость протекания реакции отверждения многократно возрастает в кислой среде [5]. Поэтому для отверждения КФО используют минеральные и органические кислоты, соли кислот с неорганическими и органическими основаниями, напрямую понижающие pH олигомера или образующие кислоты в его среде. На предприятиях Республики Беларусь, производящих ДСтП, в качестве отвердителей карбамидо-формальдегидных олигомеров используют латентные катализаторы – сульфат или хлорид аммония. Однако они не могут в полной мере обеспечить получения древесных плит класса эмиссии E1. Поэтому нами были проведены исследования в направлении выбора более эффективного катализатора отверждения, способного повысить экологическую безопасность плит. В этом качестве использовали хлориды и сульфаты алюминия, которые, по нашему мнению, позволят связать реакционно-способные группы КФО с образованием более устойчивых углерод-углеродных связей и увеличить скорость реакции отверждения. В составе отвердителей был использован акцептор формальдегида – карбамид.

Исследовали влияние катализаторов отверждения на показатели качества ДСтП. Использование смесей было обусловлено тем, что индивидуальные хлориды и сульфаты алюминия обеспечивали высокую скорость отверждения связующего, превышающую скорость технологической линии. Полученные данные представлены в табл. 2.

Таблица 2
Влияние катализаторов отверждения на экологическую безопасность и физико-механические показатели ДСтП

Показатели качества ДСтП	Вид катализатора отверждения		
	Хлорид аммония	Смесь хлоридов аммония и алюминия	Смесь сульфатов аммония и алюминия
Плотность, кг/м ³	633	647	636
Влажность, %	7,5	7,3	7,5
Разбухание, %	35,3	37,1	36,9
Предел прочности при изгибе, МПа	7,8	9,6	10,0
Выделение свободного формальдегида, мг/100 г плиты	12,8	10,0	7,9

Из табл. 2 видно, что отверждение связующего смесью сульфатов аммония и алюминия

позволит повысить физико-механические показатели на величину от 25 до 30% и достичь стабильности по показателю «экологическая безопасность» (класс эмиссии E1).

Положительные результаты представленных исследований подтвердились в промышленных условиях работы цеха ДСП ОАО «Витебскдрев» (акт № 10 о выпуске опытных партий древесностружечных плит от 20.10.2009 г.). Установлено, что наилучшие показатели качества плит обеспечиваются при использовании в составе связующего картофельного крахмала и отвердителя, включающего смесь сульфатов алюминия и аммония в массовом соотношении 8 : 10, и карбамида с расходом 2,14% к массе абс. сух. КФО.

Заключение. На экологическую безопасность ДСП крахмал и крахмалсодержащие продукты оказывают положительное влияние независимо от их вида (природные и/или экстракционные крахмалы и крахмалсодержащие продукты). При этом появляется возможность снижения расхода КФО на величину до 15% при сохранении физико-механических показателей ДСП на уровне требований действующих межгосударственных стандартов. Эффект от применения крахмалов и крахмалсодержащих продуктов может быть усилен за счет использования в качестве отвердителя соединенный алюминия кислого характера. Данные ла-

бораторных исследований прошли опытно-промышленную проверку и могут представить интерес для производителей ДСП Республики Беларусь.

Литература

1. Мелони, Т. Современное производство древесностружечных и древесноволокнистых плит / Т. Мелони. – М.: Лесная пром-сть, 1982. – 414 с.
2. Шайберт, В. Древесностружечные плиты / В. Шайберт. – М.: Гослесбумиздат, 1961. – 52 с.
3. Анохин, А. Е. Экологические аспекты производства и применения карбамидо-формальдегидных олигомеров в деревообрабатывающей промышленности / А. Е. Анохин. – М.: ВНИПИЭИлеспром, 1991. – С. 2–9.
4. Сенчуров, К. Т. Мировое производство древесностружечных плит / К. Т. Сенчуров. – М.: Деревообрабатывающая пром-сть. – 1971. – № 9. – 43 с.
5. Комаров, А. Ю. Технология древесностружечных плит на основе невакуумированных карбамидо-формальдегидных смол, модифицированных гликолями: дис. ... канд. техн. наук / А. Ю. Комаров – М.: МГУЛ, 1999. – 177 с.
6. Ловкис, З. В. Технология крахмала и крахмалопродуктов / З. В. Ловкис, В. В. Литвяк, Н. Н. Петюшев. – Минск, 2007. – 190 с.

Поступила 26.03.2010