

УДК 674.18

Т. В. Соловьева, профессор; Е. В. Дубоделова, мл. науч. сотрудник;
И. А. Хмызов, доцент; И. В. Барашко, студентка

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО КРАХМАЛА В ПРОИЗВОДСТВЕ ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ

The changes in physicochemical structure of the reinforcing addition during combination modified fermentation starched paste with the phenol-formaldehyde tars is take place. Findings to receive with the help to infrared spectroscopy hereto are show: viz absorbed stripes in the fields below 1600 cm^{-1} are appearing. Determined that to reduce to is increasing adhesion ability combined reinforcing addition in comparison with inters phenol-formaldehyde tars, which extensively used in manufactured of hard received with mean wet formation. Successful approbation of reinforcing addition, consisting starched paste, in the industrial conditions is point to possibility reduction discharge intensity phenol-formaldehyde tars during preservation quality metrics fiberboards.

Введение. Для придания древесноволокнистым плитам (ДВП) требуемой ГОСТ 4598 прочности в композицию дополнительно вводят упрочняющие добавки. Традиционно используют малотоксичные фенолоформальдегидные смолы (ФФС) с содержанием сухого остатка 46–52% (по ГОСТ 20907), которые относятся к гидрофильным органическим коллоидам, имеющим сродство к древесному волокну. Они способствуют адгезионному связыванию волокон между собой, повышая тем самым прочность плит [1]. Упрочняющие добавки импортируются в Республику Беларусь, и стоимость их в структуре себестоимости ДВП составляет до 10%. Поэтому целесообразно проводить исследования в направлении снижения расхода фенолоформальдегидных смол. По нашему мнению, это может быть достигнуто совмещением последних с крахмалом, модифицированным ферментированием, в виде клейстера. Крахмал по своей химической природе близок к целлюлозе и гемицеллюлозам, которые преимущественно составляют волокна древесной массы. Поэтому можно было ожидать, что при совмещении с фенолоформальдегидной смо-

лой образуются дополнительные функциональные группы, которые повысят реакционную способность состава и создадут возможность сокращения расхода смолы без потери прочности плит.

Основная часть. Для подтверждения выказанного предположения был применен метод ИК-спектроскопии, позволивший выявить структурные и химические изменения, произошедшие с фенолоформальдегидной смолой при совмещении ее с крахмалом. Использовали образцы, полученные при смешении фенолоформальдегидной смолы и крахмала в виде клейстера. Расход по а. с. массе крахмала составлял 10, 15 и 20% к а. с. смоле. Для сравнения рассматривали ИК-спектры ФФС и крахмала. Спектры исследуемых препаратов регистрировали при помощи спектрофотометра «FT-IR NEXUS» с Фурье преобразованием в области частот $500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Исследуемые препараты анализировали в виде жидкости, а также пленок-расплавов, запрессованных в бромиде калия в твердые таблетки. Полученные спектрограммы представлены на рис. 1.

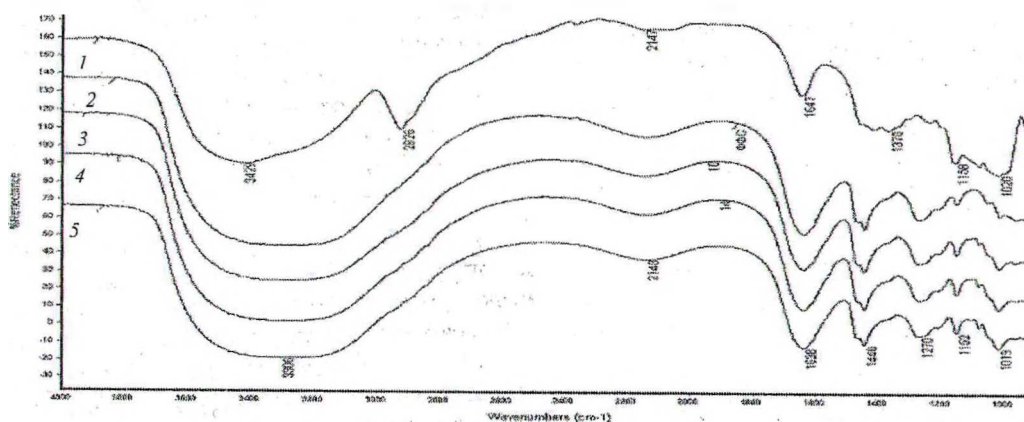


Рис. 1. ИК-спектры препаратов крахмала и ФФС в жидком виде:

- 1 – крахмал; 2 – исходная ФФС; 3 – смесь ФФС с крахмальным клейстером (10% а. с. крахмала к а. с. смоле);
4 – смесь ФФС с крахмальным клейстером (15% а. с. крахмала к а. с. смоле);
5 – смесь ФФС с крахмальным клейстером (20% а. с. крахмала к а. с. смоле)

Из рис. 1 видно, что характер полос поглощения смеси ФФС с крахмалом в отличие от исходной ФФС изменился в области 1150–1000 см^{-1} . Известно, что полосы поглощения, наблюдаемые в этой области, отвечают валентным колебаниям С–О-группы [2].

Полоса 1085 см^{-1} наблюдается и на спектре крахмала. Она отвечает валентным колебаниям С–О–С-мостика [2, 3]. Полоса 1110 см^{-1} на спектре крахмального клейстера практически отсутствует. На спектре смеси ФФС с крахмалом она достаточно четкая, средней интенсивности. С увеличением расхода крахмала интенсивность полосы возрастает. Согласно литературным данным, полосы, наблюдаемые в области 1085–1140 см^{-1} , отвечают валентным колебаниям С–О–С-группы алифатических простых эфиров [3]. Это позволяет заключить, что при смешении ФФС с крахмалом образуется простая эфирная связь. Взаимодействие может идти по следующему направлению, представленному на рис. 2.

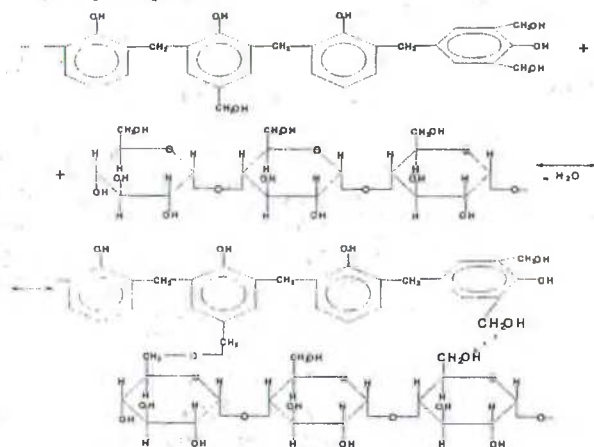


Рис. 2. Возможные направления взаимодействия фенолоформальдегидной смолы с крахмалом

Об увеличении клеящей способности новой упрочняющей добавки можно судить на основе данных определения продолжительности ее желатинизации и содержания водорастворимой фракции [4, 5]. При этом расход крахмала в ФФС варьировали от 1 до 30%. Были получены результаты, представленные на рис. 3.

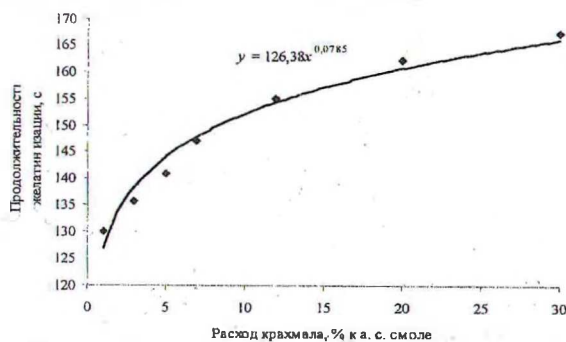


Рис. 3. Зависимость времени желатинизации упрочняющей добавки от расхода вводимого в ее состав крахмала

Анализ данных, представленных на рис. 3, показывает, что с увеличением расхода крахмала время желатинизации увеличивается. При увеличении расхода крахмала от 1 до 20% данный показатель возрастал интенсивно, а в интервале расходов от 20 до 30% его возрастание явно замедлилось. Следует отметить, что упрочняющая добавка на основе ФФС и крахмала быстрее конденсируется, чем исходная смола. Так, при добавке крахмального клейстера в количестве 10% время желатинизации упрочняющей добавки составило около 150 с (рис. 3), при максимальном расходе крахмала, равном 30%, оно увеличилось до 167 с. При этом время желатинизации исходной ФФС составило 171 с.

Известно, что крахмал, содержащийся в добавке, способен набухать в воде. Это может отрицательно сказаться на гидрофобных свойствах древесноволокнистых плит, которые в процессе эксплуатации часто контактируют с водой. Поэтому представило интерес определить содержание водорастворимой фракции в отвержденной упрочняющей добавке на основе ФФС и крахмала. Полученные результаты представлены на рис. 4.

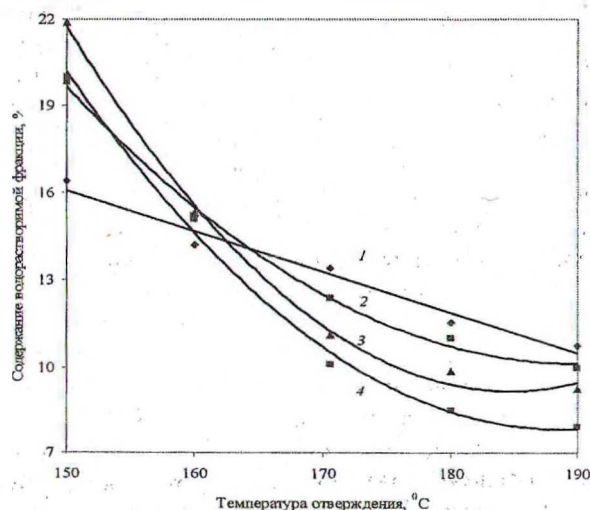


Рис. 4. Содержание водорастворимой фракции в отвержденной упрочняющей добавке на основе ФФС в зависимости от расхода крахмального клейстера и температуры ее отверждения:

1 – исходная ФФС; 2 – смесь ФФС с крахмалом (расход 10%); 3 – смесь ФФС с крахмалом (расход 15%); 4 – смесь ФФС с крахмалом (расход 20%)

Из рис. 4 видно, что с увеличением температуры отверждения упрочняющих добавок для всех исследуемых образцов содержание водорастворимой фракции снижается. В интервале температур 150–160°C отвержденная смесь фенолоформальдегидной смолы с крахмалом имеет большую долю водорастворимой фракции в сравнении с исходной смолой. Это можно объяснить тем, что гидрофильный по своей природе крахмал обладает способностью связываться со смолой не только химически, но и водородными связями. Поэтому упроч-

няющая добавка, содержащая крахмал, набухает в воде в большей степени. С повышением температуры нагрева до 160°C содержание водорастворимой фракции у совмещенной с крахмалом ФФС становится более низким, чем у исходной ФФС. В интервале температур 160–190°C с увеличением расхода крахмального клейстера доля водорастворимой фракции снижается. Это свидетельствует о том, что отверждение новой композиции упрочняющей добавки протекает с большей скоростью, чем отверждение исходной ФФС. Крахмал при высокой температуре интенсифицирует процесс. Из полученных данных можно сделать вывод о том, что прессование древесноволокнистых плит с использованием упрочняющей добавки на основе ФФС и крахмала целесообразно проводить при температурах выше 160°C, что может положительно сказаться на физико-механических показателях плит, содержащих ее в композиции.

Метод ИК-спектроскопии позволил судить о протекании структурных и химических превращений в упрочняющих добавках, наблюдаемых при их отверждении. Образцы отверждали при температуре 160°C в течение 7,5 мин. При этом смесь ФФС с крахмалом (расход 10%) полностью затвердела, а исходная смола – частично. Полученные спектрограммы представлены на рис. 5.

На спектрограмме отвержденной совместно с крахмалом смолы наблюдалось увеличение интенсивности полосы при 2830 см⁻¹, отвечающей валентным колебаниям метилольной группы [3]. В процессе отверждения смол эти группы, как известно, участвуют в реакции поликонденсации [4]. Увеличение интенсивности полосы обусловлено тем, что крахмал содержит большое количество метилольных групп [6]. Наиболее значительные изменения характера полос поглощения наблюдали в области 1300–900 см⁻¹. Известно, что в области ниже

1600 см⁻¹ проявляются полосы поглощения, обусловленные растяжением одинарных связей С–С и С–О, а также деформацией угла между ними. Силы всех одинарных связей примерно одного порядка. Поэтому в данной области полосы очень чувствительны к изменениям структуры веществ [2].

У отвержденной совместно с крахмалом смолы наблюдается перераспределение интенсивности полос в области 1200–1300 см⁻¹. Снизилась интенсивность полосы 1275 см⁻¹, появилась новое плечо 1265 см⁻¹, увеличилась интенсивность полосы 1205 см⁻¹. Указанная область отвечает валентным колебаниям С–О у фенольного кольца [3]. Химическое взаимодействие ФФС с крахмалом вызвало изменение характера колебаний. Появление плеча обусловлено полосой 1238 см⁻¹ на спектре крахмала, отвечающей за внутривалентные колебания ОН-групп [7]. На спектрограмме отвержденной совместно с крахмалом смолы сохранилась полоса 1080 см⁻¹. Полосы 1110 см⁻¹ не наблюдается, что связано с неустойчивостью простой эфирной связи при высоких температурах [8]. Видимо, в процессе поликонденсации на ее месте образовалась стабильная С–С-связь. Предположение подтверждает перераспределение интенсивности в области 960–1030 см⁻¹, отвечающей за крутильные колебания жестко связанных с кольцом метиленовых групп [7]. Интенсивность полосы 1013 см⁻¹ значительно увеличилась, полосы 970 см⁻¹ – снизилась. Все вышесказанное свидетельствует об изменении структуры упрочняющей добавки, содержащей крахмал в виде клейстера. Это вызвало повышение ее клеящей способности.

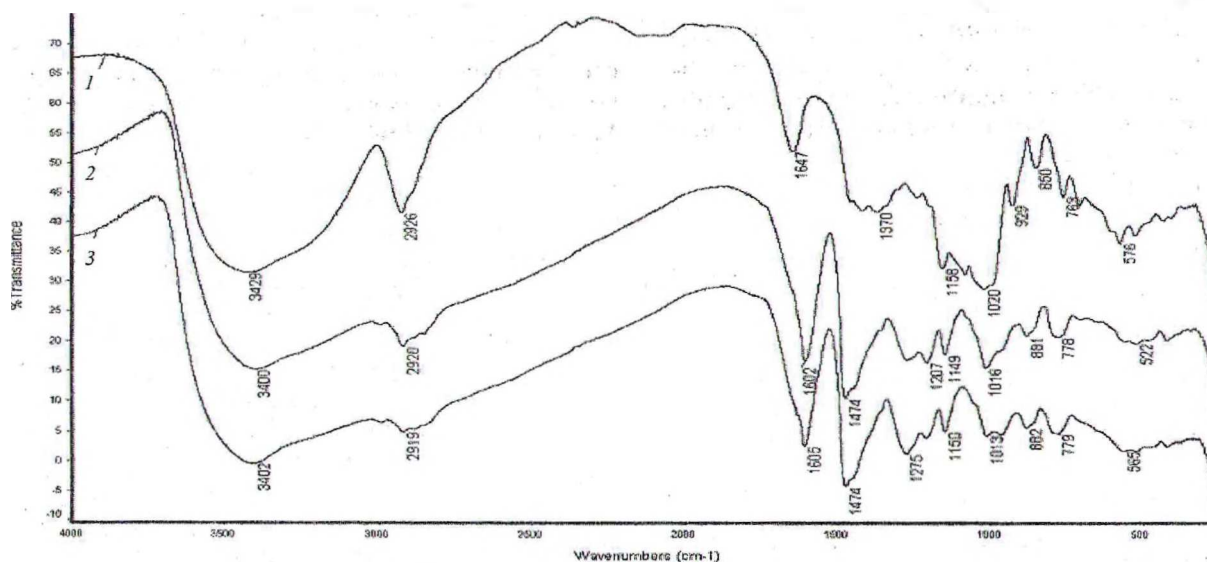


Рис. 5. ИК-спектры препаратов крахмала и отвержденной ФФС:
1 – крахмал; 2 – фенолоформальдегидная смола совместно с крахмалом;
3 – исходная фенолоформальдегидная смола

Физико-механические показатели ДВП, полученных в период опытно-промышленных испытаний

Показатель	Требования ГОСТ 4598 для марки Т-С		Показатели для плит, отобранных из опытных партий				
	гр. А	гр. Б	1	2	3	4	5
Плотность, кг/м ³	850–1000	800–950	940	930	920	950	890
Предел прочности при изгибе, МПа	Не менее 38	Не менее 33	40,5	39,8	36,8	40,4	36,6
Разбухание, %	Не более 20	Не более 23	19,7	19,8	22,8	19,9	23,0

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что использование крахмала, модифицированного ферментацией, в виде клейстера может позволить сократить расход ФФС в производстве древесноволокнистых плит и получать при этом плиты требуемого ГОСТ 4598 качества. Это предположение подтвердили опытно-промышленные испытания в условиях цеха ДВП ОАО «Витебскдрев». Опытно-промышленные испытания проводились в течение 3 сут. Было выпущено 5 опытных партий плит. При этом достигли снижения расхода смолы от нормы, утвержденной на предприятии, на 17%. Усредненный расход фенолоформальдегидной смолы марки СФЖ-3014 составил 35 кг/1000 м² (0,54% к а. с. волокну), крахмала – 7,1 кг/1000 м². Физико-механические показатели плит, полученные при проведении промышленных испытаний, представлены в таблице.

Из таблицы видно, что свойства выпущенных с сокращенным расходом смолы плит, отобранных из опытных партий 1, 2 и 4, соответствовали требованиям ГОСТ 4598 для марки Т-С группы А, из опытных партий 3 и 5 соответствовали ГОСТ 4598 для марки Т-С группы Б.

Заключение. Результаты проведенных промышленных испытаний показали целесообразность использования крахмального клейстера, модифицированного ферментацией, в составе упрочняющей добавки для сокраще-

ния расхода дорогостоящей фенолоформальдегидной смолы в производстве древесноволокнистых плит.

Литература

1. Ребрин, С. П. Технология древесноволокнистых плит / С. П. Ребрин, Е. Д. Мерсов, В. Г. Евдокимов. – М.: Лесная пром-сть, 1982. – 272 с.
2. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений: практическое руководство / К. Наканиси. – М.: Мир, 1965. – 216 с.
3. Смит, А. Прикладная ИК-спектроскопия / А. Смит. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
4. Азаров, В. И. Технология связующих и полимерных материалов / В. И. Азаров, В. Е. Цветков. – М.: Лесная пром-сть, 1985. – 216 с.
5. Справочник по физической химии полимеров: в 3 т. – Т. 1: Нестеров, А. Е. Свойства растворов и их смесей / А. Е. Нестеров – Киев: Наукова думка, 1984. – 374 с.
6. Трегубов, Н. Н. Технология крахмала и крахмалопродуктов / Н. Н. Трегубов, Б. К. Бычков, Б. А. Векслер. – М.: Пищевая пром-сть, 1970. – 572 с.
7. Инфракрасная спектроскопия полимеров / под ред. И. Деханга. – М.: Химия, 1976. – 472 с.
8. Органическая химия. Реакционная способность основных классов органических соединений: учеб. пособие / А. Э. Щербина [и др.]. – Минск: БГТУ, 2000. – 624 с.