

АКЦЕПТОРЫ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ТОКСИЧНОСТИ ЛИСТОВЫХ ДРЕВЕСНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Дубоделова Е. В.¹, к.т.н., доц., Кожемяко А. А.², заместитель генерального директора по производству, Грошев И.М.², к.т.н., доц., начальник центральной заводской лаборатории

¹УО «Белорусский государственный технологический университет»,
г. Минск, Республика Беларусь

²ОАО «Витебскдрев», г. Витебск, Республика Беларусь

В настоящее время эмиссия свободного формальдегида из листовых древесных материалов (древесно-стружечные, древесно-волоконистые плиты, OSB, фанера) жестко регламентирована законами, директивами ЕС, техническими регламентами, европейскими и национальными стандартами. Обращение данных материалов на рынках Америки и Европы не может быть реализовано без сертификатов и деклараций, подтверждающих ее соответствие требованиям стандартов американской международного общества по испытанию материалов ASTM и европейских норм EN *Европейского комитета по стандартизации CEN*.

В 2019 году вступили в силу документы, которые еще больше ужесточили требования к содержанию свободного формальдегида: *Verordnung ber Verbote und Beschränkungen des Inverkehrbringens und über die Abgabe bestimmter Stoffe, Gemische und Erzeugnisse nach dem Chemikaliengesetz (Chemikalien-Verbotsverordnung – ChemVerbotsV)* (Указ о запретах и ограничениях на размещение и продажу определенных веществ, смесей и изделий в соответствии с Законом о химических веществах (Постановление о запрещении химических веществ – ChemVerbotsV), *Bekanntmachung analytischer Verfahren für Probenahmen und Untersuchungen für die in Anlage 1 der Chemikalien-Verbotsverordnung genannten Stoffe und Stoffgruppen* (Уведомление об аналитических процедурах отбора проб и испытаний для веществ, перечисленных в Приложении 1 к Постановлению о запрещении химических веществ).

Крупные потребители листовых древесных материалов дополнительно требуют наличия экологических сертификатов соответствия CARB или EPA TPC (TSCA), CARB-ИКЕА. Эти сертификаты подтверждают соответствие требованиям Раздела VI Закона «О контроле над токсическими веществами (TSCA)» Управления охраны окружающей среды США (EPA) и регламента CARB (Калифорнийского совета по воздушным ресурсам), устанавливающего пределы выбросов формальдегида для полимерсодержащих материалов. Поэтому производителям листовых древесных материалов необходимо искать пути снижения их токсичности. Решение данной проблемы возможно следующими способами: переходом на карбамидоламиноформальдегидные, изоционатные связующие и использованием в процессе осмоления акцепторов формальдегида. Известно о применении следующих акцепторов формальдегида: карбамид, жидкое азотное удобрение в виде карбамидоаммиачной смеси марок КАС-28, КАС-30, КАС-32, окисленный крахмальный реагент, каолин, аэросил и др. [1].

Нами был выбран за основу гидрофильный органический коллоид, который имеет сродство к целлюлозосодержащему волокну и, удерживаясь на нем, может дополнительно способствовать связыванию древесных частиц между собой, повышая таким образом прочность – природные крахмал и мука.

Крахмал широко применяется в технологии бумаги и картона в составах для облагораживания поверхности и придания им специальных свойств. По своей химической природе относится к полисахаридам, также как целлюлоза и гемицеллюлозы, из которых преимущественно состоят древесные волокна. Он построен из остатков α , D – глюкопиранозы, где

96 % глюкозидных остатков связаны α -(1 \rightarrow 4) связями, а 4 % – связями α -(1 \rightarrow 6). Крахмал характеризуется ветвистым строением. Наличие в нем дополнительных метилольных групп позволяет не только повысить клеящую способность состава, но и связать свободный формальдегид, выделяющийся из древесины и карбамидоформальдегидной смолы. Основная его цепь имеет линейное строение (амилоза), боковая – ветвистое строение (амилопектин). При этом амилопектин преобладает, его содержание в картофельном крахмале достигает 80 %. Для амилопектина характерна большая степень полимеризации – 2500–6000, в то время как степень полимеризации амилозы составляет лишь 500–1000. В связи с этим крахмал относится к нерастворимым в воде полимерам, но склонным к значительному набуханию. Полученный на основе природных крахмалистых соединений клейстер обладает высокой вязкостью даже при низких концентрациях, имеет повышенную склонность к ретроградации и короткий срок хранения. Нами были использованы следующие высокомолекулярные органические соединения природного происхождения: картофельный крахмал (ГОСТ 7999), ржаная и пшеничная мука (ГОСТ 7045, ГОСТ 9353). Мука содержит в своем составе не только крахмал, но и белковые соединения, обладающие высокой клеящей способностью.

При проведении эксперимента в целях получения клейстера с низкой вязкостью и высокой концентрацией его ферментировали препаратами амилолитического и целлюлолитического действия (в случае применения муки) в процессе варки. Наиболее низкой стоимостью обладал ферментный препарат амилолитического действия BAN 480 L, который за счет беспорядочного гидролиза 1 – 4 и 1 – 6 - α -гликозидных связей обеспечивал низкую вязкость (11 – 13 с по ВЗ-4) при концентрации 14,5 % и повышал таким образом технологические свойства клейстера. Расход ферментов амилолитического действия, определенный на основании лабораторных исследований для крахмала, находился в пределах (0,00003–0,00160) % к массе а.с. крахмала. Для получения клейстера из муки была подобрана следующая композиция: мука 98,350–99,945 мас. %, фермент амилолитического действия – 0,005–0,150 мас. %, фермент целлюлолитического действия – 0,050–1,500 мас. %.

Полученные во время проведения опытно-промышленных испытаний в условиях работы ОАО «Ивацевичдрев» и ОАО «Витебсдрев» плиты с использованием клейстера в композиции связующего, названные экспериментальными, испытывали по основным физико-механическим показателям. Для сравнения представлены показатели плит, которые выпускались цехом при работе без использования крахмала – контрольные плиты. Результаты испытаний представлены в таблице 1.

Из таблицы видно, что замена 8–14% смолы на клейстер с расходом 2,4 % (к смоле) в потоках А и В не привело к снижению физико-механических показателей ДСтП по сравнению с контрольными. При этом наблюдалось даже возрастание показателя предела прочности при разрыве перпендикулярно пласти-плиты – при подаче связующего в оба потока А и Б на 17 %. Результаты испытаний выпущенных плит показали также, что использование в составе связующего крахмала позволяет значительно снизить токсичность плит, так как содержание свободного формальдегида в них для опытных образцов составило 6,8 мг/100 г, тогда как в контрольных он был равен в среднем 8,9 мг/100 г. Все полученные с использованием комбинированного связующего плиты были направлены для отделки бумажно-смоляной пленкой в цех ламинирования. При проведении отделки экспериментальных плит не только не наблюдалось затруднений в ведении технологического процесса, но и улучшался показатель удельного сопротивления при нормальном отрыве покрытия.

Таблица 1 – Усредненные физико-механические показатели ДСтП, выпускаемых на ОАО «Ивацевичдрев» и ОАО «Витебскдрев»

Наименование показателя	Контрольные плиты	Экспериментальные плиты с использованием крахмала в композиции связующего	
		для потока стружки А	для потоков стружки А и В
Плотность, кг/м ³	779	753	769
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	18,5	14,9	17,0
Предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти-плиты, МПа	0,23	0,17	0,27
Разбухание по толщине, %	35,4	36,4	36,4
Содержание свободного формальдегида, мг/100 г плиты	7,9	5,8	6,0

Для экспериментальных плит он составил 0,95 МПа, а для контрольных – 0,70 МПа. Все остальные показатели качества отделанных экспериментальных плит соответствовали требованиям действующих ТНПА.

Проведение исследований позволило разработать следующие композиции древесно-стружечных плит:

– *Композиция 1:* карбамидоформальдегидная смола – 9,200–11,500 мас. %; отвердитель – 0,046–0,115 мас. %; мука, модифицированная ферментами амиллитического и целлюлолитического действия, – 0,276–1,035 мас. %; древесная стружка – остальное.

– *Композиция 2:* карбамидоформальдегидная смола – 9,20–11,22 мас. %; отвердитель – 0,092–0,112 мас. %; крахмал, модифицированный ферментом амиллитического действия, – 0,449–0,920 мас. %; древесная стружка – остальное.

Применение данных композиций позволяет снизить токсичность на 9–35 %, улучшить качество древесно-стружечных плит по показателю предел прочности при изгибе на 4–14 %, а также снижает затраты на приготовление связующего за счет частичной замены (до 14 %). Композиции защищены патентами Республики Беларусь и Российской Федерации:

1. *Композиция для древесно-стружечных плит.* Пат. Респ. Беларусь № 10434, МПК⁷ В 27N 3/00 / Т. В. Соловьева [и др.] // заявитель Открытое акционерное общество «Витебскдрев». – № а 20060033; заявл. 13.01.06; опубл. 30.04.08 // Вынаходствы. Карысныя мадэлі. Прамысловыя ўзоры: афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці, Дзярж. кам. па навуцы і тэхналогіях Рэсп. Беларусь. – 2008. – № 2. – С. 45.

2. *Композиция для древесностружечных плит.* Пат. Респ. Беларусь № 11771, МПК⁷ В 27N 3/00 / Т. В. Соловьева [и др.] // заявитель Научно-производственный кооператив «ИС-КАТЕЛЬ». – № а 20070967; заявл. 30.07.07; опубл. 30.04.09 // Вынаходствы. Карысныя мадэлі. Прамысловыя ўзоры: афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці, Дзярж. кам. па навуцы і тэхналогіях Рэсп. Беларусь. – 2009. – № 2. – С. 67–68.

3. *Композиция для древесностружечных плит.* Пат. на изобретение № RU 2561445 С1, МПК В27N3/02, С08L97/02 / Ю. Ф. Росляков [и др.] // заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кубанский государственный технологический университет», № заявки 2014116317/13; заявл. 22.04.2014; опубл. 27.08.2015 // Изобретения. Полезные модели : офиц. бюл. Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. – Москва: ФПИС, 2015. – № 24.

Список использованных источников:

1. Технология деревообработки: учеб.-метод. пособие / И. К. Божелко, А. А. Янушкевич, Е. В. Дубоделова. – Минск : БГТУ, 2019. – 199 с.