

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

НОВЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ДРЕВЕСНЫХ ПЛИТ

А. А. СОКОЛОВА

Кандидат технических наук

(Северное отделение института леса АН СССР)

В. П. ПАВЛОВ

Кандидат технических наук

(Центральный научно-исследовательский институт
механической обработки древесины)**Б. Д. БОГОМОЛОВ**

Доцент, кандидат технических наук

(Архангельский лесотехнический институт)

**Л. В. МЕНЬШИКОВА, К. В. ГУСЕВА,
Р. С. ЖДАНОВА, З. С. КАЛУГИНА**

Научные сотрудники

(Северное отделение института леса АН СССР)

При химической переработке древесины на предприятиях целлюлозно-бумажной и гидролизной промышленности в отходы идут различные производные натурального лигнина, на долю которых приходится около $\frac{1}{3}$ перерабатываемого вещества древесины. Основным способом утилизации промышленных лигнинов является пока их сжигание с целью получения пара (гидролизный лигнин) и с целью регенерации щелочи (лигнин черных щелоков). Лигнин сульфитных щелоков частично используется в виде концентратов в литейной, кожевенной и других отраслях промышленности. Лишь ничтожное количество (тысячные доли процента) лигносульфонатов перерабатывается на ванилин. Однако наиболее перспективным является использование промышленных лигнинов именно в качестве химического сырья.

Систематические исследования в этой области, проведенные в Архангельском лесотехническом институте и в лесохимической лаборатории Архангельского стационара АН СССР (ныне Северное отделение института леса АН СССР) позволили расширить пути использования промышленных лигнинов [1], [2], [3], [4], [5], [6] и др.

Одним из новых направлений такого использования лигнинов может явиться получение связующих для древесно-листовых материалов*. Обычно для этой цели применяют фенольно-формальдегидные резоль-

* Исследования проводились в Северном отделении института леса АН СССР.

ые смолы марок «Б», «Р», «СП-2», или карбамидные смолы «МФ-17», «М-48», «М-60», «МФ-20» и др. Однако эти смолы дороги и дефицитны. Стоимость смолы, затраченной на изготовление 1 м³ плит, составляет от 0 до 60% стоимости последних.

При больших объемах производства плит затраты смол очень велики. Так, например, для бесперебойной трехсменной работы цеха, оборудованного одним десятипролетным прессом и выпускающего древесностружечные плиты размером 1000 × 2000 мм и объемным весом 0,7 г/см³, в год требуется около 1000 т жидкой смолы (из расчета добавления 10% сухого вещества связующего к сухим древесным частицам).

Высокая стоимость смол сдерживает развитие промышленности древесно-лиственных материалов. Отсюда ясно, что для снижения стоимости плит и повышения рентабельности производства необходимо применять более дешевые связующие, разработка которых представляет важную народнохозяйственную задачу.

При разработке новых видов связующих для древесины необходимо исходить из следующих основных положений:

- а) сырье должно быть дешевым и доступным;
- б) следует использовать местные материалы; производство связующих создавать в непосредственной близости к районам концентрации древесных отходов;
- в) связующие должны растворяться в воде или, в крайнем случае, образовывать водные эмульсии, так как это освободит древесно-плитное производство от необходимости употреблять органические растворители, упростит технологию и условия работы и удешевит производство;
- г) новые связующие должны быть дешевле применяемых в настоящее время мочевино-формальдегидных и фенольно-формальдегидных смол и не должны уступать им по техническим и технологическим показателям.

Возможность использования промышленных лигнинов для получения смол путем конденсации с альдегидами и фенолами обуславливается разветвленной структурой лигнинной молекулы и наличием в ней разнообразных функциональных групп: фенольных, энольных, карбоксильных, альдегидных и др. Наиболее активным в этом отношении является щелочной сульфатный лигнин. При склеивании древесины связующими на основе лигнина создаются весьма благоприятные условия для возникновения связей между молекулами лигнина, находящегося в поверхностных слоях отдельных частиц древесины и макромолекулами смолы, причем проявляются свойства лигнина как природного пластика, которые сохраняются и в продуктах его конденсации. Поэтому плиты, склеенные связующим на лигнине, имеют высокие физико-механические показатели.

В качестве основного сырья для приготовления связующих были использованы промышленные лигнины — щелочной сульфатный и гидролизный, характеристика которых приведена в табл. 1.

Дополнительными компонентами в составе клеев служили: ксиленол марки «А», удовлетворяющий ТУ МХП 924-50, кристаллический фенол (ГОСТ 236-54), формалин (ГОСТ 1685-42), фурфурол (ТУ МХП 395-50), серная кислота (ГОСТ 2184-43) и едкий натр (ГОСТ 2263-43).

При изготовлении связующих режимы и рецептура разрабатывались во многих вариантах: меняли соотношение исходных компонентов, катализаторы, условия проведения реакции конденсации лигнина с фенолом или ксиленолом и полученного продукта с альдегидами и т. д.

Таблица 1

№ п/п.	Физико-химические показатели лигнинов	Единицы измерения	Вид лигнинов	
			щелочной сульфатный	гидролизный
1	Влажность	%	3,92	4,17
2	Зольность	"	0,58	1,32
3	Водорастворимые вещества	"	8,03	3,71
4	Смолистые	"	2,46	8,60
5	Лигнин	"	86,86	70,35
6	Метоксильные группы	"	12,61	9,44
7	Карбоксильные группы	мг-экв/г	4,06	3,04
		%	3,37	2,11
		мг-экв/г	0,75	0,47
8	Фенольные и энольные гидроксилы	%	7,97	6,66
		мг-экв/г	4,69	3,92
9	Суммарное содержание гидроксильных групп	%	10,18	7,51
10	Суммарное содержание кислотных групп	мг-экв/г	5,99	4,42
		мг-экв/г	5,44	4,39

(Так, например, при исследовании смолы № 23 на гидролизном лигнине было испробовано 19 различных вариантов *).

В результате были получены клеевые смолы, которые имели удовлетворительные показатели по вязкости и внешнему виду, обладали хорошей адгезией к дереву, полностью растворялись в воде, хорошо полимеризовались при температуре 140—150° С, образуя при этом водостойкие продукты полимеризации.

В табл. 2 приведены данные, характеризующие некоторые из полученных смол, и данные по себестоимости 1 кг смолы.

Расходы по сырью приняты согласно существующим ценам. Стоимость щелочного лигнина принята 400 руб. за 1 т. Стоимость гидролизного лигнина в калькуляции себестоимости не учитывалась. Расходы по электроэнергии, пару, воде, зарплате, амортизации оборудования и другие цеховые расходы приняты на уровне фактических затрат при изготовлении новолачных смол на заводе «Карболит» в Орехово-Зуеве.

Как видно из таблицы, стоимость 1 кг любой из указанных в таблице смол значительно ниже стоимости применяемых в настоящее время связующих на основе кристаллического фенола и карбамидных смол. Так, 1 кг смолы марок «Р» и «Бартрев» стоит около 6 руб., смолы «МФ-17» — 3 руб. 50 коп. Стоимость смол, при варке которых применялось комбинированное альдегидное сырье** (группа смол 26 и смола 23¹⁶), оказалась выше по сравнению со смолами группы 8 и 23, 23⁵, 23⁸, 23¹², что объясняется высокой ценой на фурфурол (5800 руб. за 1 т). Поэтому до тех пор, пока фурфурол будет стоить дорого, применение его в композиции клеевых смол не выдерживает экономического сравнения с более дешевыми видами альдегидного сырья. Но в связи с увеличением производства фурфурола, предусмотренным перспективным планом развития народного хозяйства, он может оказаться весьма ценным сырьем и для этой отрасли.

Клеевые смолы на основе как щелочного, так и гидролизного лигнинов имеют довольно низкое содержание фенольных и альдегидных

* Следует отметить, что изготовление смол на гидролизном лигнине представляет трудности, так как вследствие химической инертности его процесс варки смолы проходит длительно и при более жестких температурных условиях. Смолы получаются густой консистенции, нерастворимые в воде и образующие с ней эмульсии.

** Формальдегид + фурфурол.

Таблица 2

№ п/п.	№ смол	Основное сырье в композиции смол в весовых частях			Альдегидный компонент смолы и вид катализатора	Выход натуральной смолы (в % к сырью)	Данные химического анализа смол					Ориентировочная стоимость 1 кг смолы (руб. и коп.)	
		лигнин	ксиленол	фенол			сухой остаток смолы в %	вязкость в градусах Форда-Энглера	свободный фенол или ксиленол соответственно в %	свободный формальдегид или фурфурол соответственно в %	щелочность в %	абсолютно сухой	натуральной влажностью
1	16	100	—	100	Формалин; смешанный;	285	44,3	51,3	нет	1,22	1,51	2—46	1—25
2	26	100	—	100	Формалин и фурфурол; смешанный;	239	54,7	35,8	5,4	2,22	2,46	3—93	2—29
3	26 ⁴	209	—	100	То же	347	59,9	175,5	не определялось		0,89	2—84	1—68
4	26 ⁶	225	—	100	То же	359	54,1	—	„	„	1,87	2—87	1—68
5	26 ⁸	100	—	100	Формалин и фурфурол; щелочной;	253	55,58	36,9	„	„	2,22	3—93	2—29
6	8	100	100	—	Формалин; смешанный;	238	43,5	65,7	2,26	1,79	0,89	1—63	0—88
7	8 ³	109	100	—	Формалин; щелочной;	256	51,2	185,4	4,81	2,88	0,56	1—56	0—94
8	8 ¹⁰	125	100	—	Формалин; смешанный;	495	56,3	85,5	6,2	1,58	не определялось	1—56	0—94
9	23 ¹⁶	75	—	100	Формалин и фурфурол; смешанный;	189	40,2	130,0	1,84	5,99 2,09	3,04	4—02	1—79
10	23	75	—	100	Формалин; смешанный;	225	41,5	216	0,33	3,35	2,40	2—92	1—38
11	23 ⁵	75	25	75	То же	233	41,7	30,6	0,70	4,03	2,00	2—48	1—18
12	23 ⁸	75	50	50	То же	237	41,0	вязк.	0,67	2,92	2,18	2—18	1—09
13	23 ¹²	65	100	—	То же	212	43,4	126	1,51	6,02	2,70	1—72	0—91

компонентов. Это является большим преимуществом смол, так как при смешении их со стружкой, а также при запрессовках отсутствует обильное газовыделение вредных и резко пахнущих веществ, что значительно облегчает условия труда. Благодаря растворимости этих связующих в воде, после работы с ними хорошо отмываются руки и посуда.

В лаборатории № 3 ЦНИИМОДа проводились испытания физико-механических и технологических свойств древесно-стружечных плит, для изготовления которых в качестве связующих был использован ряд образцов смол, приготовленных в лесохимической лаборатории Северного отделения института леса АН СССР. Плиты готовились по следующему режиму: температура прессования 140°C , давление 20 кг/см^2 , время выдержки 10 мин; толщина плит 10 мм. Интервал между временем изготовления смол и запрессовкой плит на их основе составлял от 3 до 7 недель, поэтому некоторые смолы из-за большой вязкости разбавлялись водой и ацетоном.

Результаты испытаний сопоставлялись с данными, ранее полученными в лаборатории по связующим «МФ-17» и «Р».

Поскольку одним из наиболее определяющих свойств плит из древесных частиц является сопротивление статическому изгибу, этому свойству и было уделено основное внимание. На изгиб испытывались образцы плит размером $4 \times 2 \times 30 \text{ см}$, имеющие влажность $7 \pm 1\%$. Расстояние между опорами составляло 24 см. Результаты испытаний приведены в табл. 3.

Таблица 3

№ п/п	№ смола	Физико-механические показатели плит		
		объемный вес в г/см^3	предел прочности при статиче- ском изгибе в кг/см^2	водопогло- щение за 24 часа в %
1	16	0,74	125	72
2	26	0,82	167	68,5
3	8	0,97	201	22
4	23 ¹⁶	0,78	130	100
5	23	0,78	130	71,5
6	23 ⁸	0,73	114	83
7	23 ⁵	0,81	130	66

Табличные данные показывают, что плиты, изготовленные с применением новых связующих, имеют высокую прочность и не уступают в этом отношении плитам на фенольно-формальдегидных и карбамидных смолах.

Кроме испытаний в ЦНИИМОДе, плиты, приготовленные с некоторыми образцами смол, испытывались в условиях прессового цеха Архангельского промкомбината. Подготовка сырья, режим прессования и дальнейшие испытания плит на прочность производились по методикам, принятым в ЦНИИМОДе. Результаты испытаний приводятся в табл. 4.

Ввиду того, что при прессовании отсутствовал ограничитель, невозможно было получить все образцы плит с заранее заданной одинаковой плотностью; поэтому показатели прочности, приведенные в табл. 4, не могут считаться абсолютно точными. Однако проведенные испытания также подтвердили возможность получения качественных древесно-стружечных плит со связующими на основе промышленных лигнинов.

Наиболее перспективными в экономическом и техническом отношении связующими на основе промышленных лигнинов в настоящее время могут явиться смолы, полученные конденсацией щелочного сульфатного

Таблица 4

№ п/п.	№ смол	Физико-механические показатели плит		
		объемный вес в г/см ³	предел прочности при статическом изгибе в кг/см ²	водопоглощение за 24 часа в %
1	26 ⁴	0,88	252	94,0
2	26 ⁴	0,83	224	94,8
3	26	0,92	169	64,8
4	8	0,75	332	82,2
6	23 ⁸	0,89	240	60,0
7	23 ¹²	0,76	173	76,0

лигнина с техническими ксиленолами (группа смол № 8). Эти смолы в 6 раз дешевле смолы марок «Б», «Р», «СП-2» и «Бартрев» и почти в 4 раза дешевле карбамидной смолы «МФ-17».

С целью более широких испытаний лигнино-ксиленольных смол, на заводе «Карболит» (Орехово-Зуево) в условиях экспериментального цеха была получена смола марки «соилан-8»*.

Для изготовления смолы использовался промышленный образец щелочного сульфатного лигнина П-58, полученный на камеральной установке лесотехнического института на Соломбальском бумажно-деревобрабатывающем комбинате, с нижеследующей характеристикой:

- Влажность — 8,5%
- Зольность — 1,2%.
- Водорастворимые — 9,3%.
- Смолистые — 1,5%.
- Содержание лигнина — 87,2%.
- Кислотность в пересчете на серную — 0,162%.
- Содержание метоксидов — 13,1%.
- » » гидроксидов — 10,2%.
- Суммарное содержание кислых групп — 5,1 мг-экв/г.
- Содержание карбоксильных групп — 1,1 мг-экв/г.
- Содержание фенольных и энольных гидроксидов — 4,0 мг-экв/г.

На смоле «соилан-8» была приготовлена партия плит, которая подвергалась всесторонним испытаниям. В качестве сырья для плит использовались дробленка, стружка из-под деревообрабатывающих станков и специальная стружка с установки «Бартрев». На рис. 1 показана зависимость прочности этих плит от содержания в них связующего. Сопротивление плит статическому изгибу возрастает с увеличением содержания связующего; однако при количестве связующего, превышающем 25% к весу абсолютно сухих частиц древесины, дальнейшего увеличения прочности не происходит. Было установлено также, что минимальным временем выдержки плит в горячем прессе при температуре 140° С следует считать 0,7 мин на 1 мм толщины плиты. Сокращение времени выдержки в этих условиях приводит к снижению прочности плит.

В табл. 5 приведены сравнительные данные по прочности плит, изготовленных на смолах «соилан-8» и «МФ-17».

Исследовалось также влияние температуры горячего пресса на прочность плит, изготовленных на смолах «соилан-8».

Плиты запрессовывались при температурах 120° С, 130° С, 140° С, 150° С по ранее принятому режиму: толщина плит — 10 мм, выдержка под давлением — 10 мин, удельное давление при прессовании — 18—20 кг/см². Количество связующего во всех случаях было одинаковым.

* «Соилан» означает: Северное отделение института леса Академии наук.

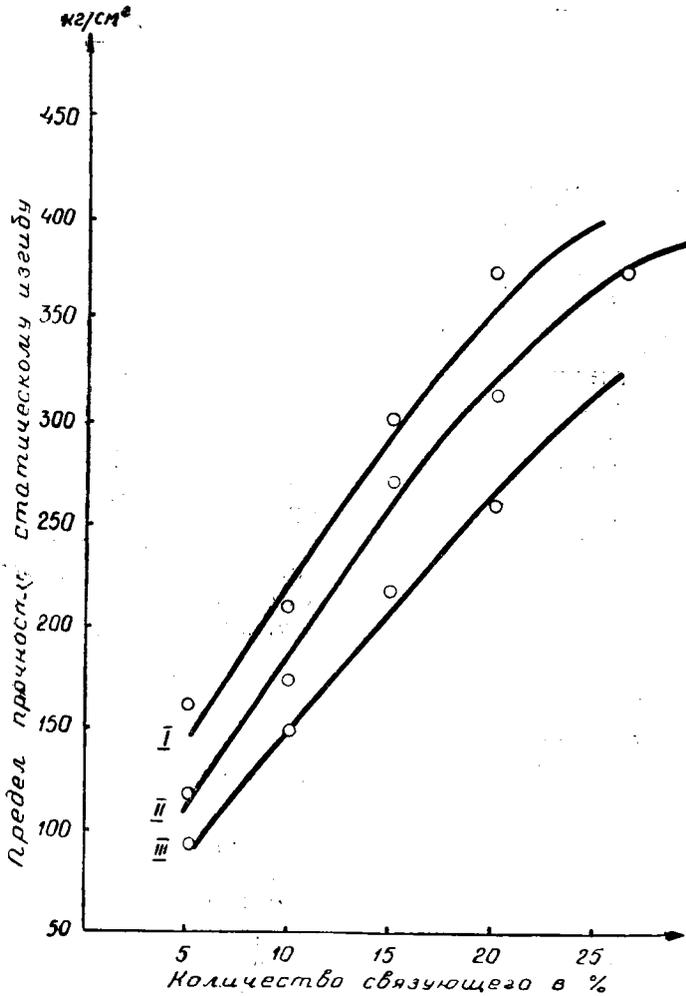


Рис. 1. I — плиты из дробленки; II — плиты на стружке из-под станков; III — плиты на специальной стружке (с установки «Бартрев»). (Количество связующего дано в % сухого вещества от веса сухой стружки. Содержание сухого вещества в смоле — 50,7%).

Таблица 5

№ п/п.	Материал плит	Предел прочности (в кг/см²) при статическом изгибе плит на смоле	
		соилан-8	МФ-17
1	Дробленка (верхнее сито 19 мм, нижнее 2 мм)	150	110
2	Стружка из-под станков (верхнее 10 мм, нижнее 2 мм)	175	120
3	Специальная стружка с установки «Бартрев».	210	140—160

Примечание: плиты изготовлены с 10% смолы, в пересчете на сухое вещество.

Результаты опытов показали, что с повышением температуры прессования предел прочности плит при статическом изгибе повышается (табл. 6) и при температуре 145—150° С достигает 240 кг/см².

Таблица 6

№ опытов	Влажность стружки в %	Температура прессования в °С	Влажность плит в %	Объемный вес плит в г/см ³	Предел прочности при статическом изгибе в кг/см ²
1	3,6	120,7	7,1	0,71	144
2	3,2	130,2	6,9	0,72	163
3	3	140,3	6,0	0,70	180
4	3,4	150,4	6,2	0,69	233

Кроме того, образцы плит были испытаны на водопоглощение и набухание в воде и влажном воздухе.

При этом плиты выдерживались в воде в течение 24 часов, после чего водопоглощение составило около 70%, а набухание — 6,5% (тогда как плиты на смоле «Р» соответственно имели: 80% и 8%). С увеличением количества связующего водопоглощение и набухание уменьшается.

Испытание на влагопоглощение и набухание во влажном воздухе показало, что плиты в первые сутки поглотили влаги 4%. Через двое суток влажность образцов увеличилась до 9%, через трое суток — до 11—12%, а через 30 суток достигла 18%.

Набухание плит в длину и ширину в тех же самых условиях через 72 часа не превышало 1%, набухание в толщину колебалось от 1 до 2%. Аналогичные испытания, проведенные для плит на смолах «Р» и «МФ-17» показали значительно худшие результаты. Некоторым недостатком смолы «соилан-8» является то, что она сравнительно быстро густеет. Поэтому при использовании смолы, хранившейся после изготовления длительное время, может возникнуть необходимость разбавления ее каким-либо растворителем, например, спиртом-сырцом. Такое разбавление смолы не ухудшает физико-механических свойств плит.

Результаты испытаний показывают, что смолы на основе промышленных лигнинов являются весьма перспективным сырьем в производстве связующих для древесно-стружечных плит.

В настоящее время для промышленного использования рекомендуется смола «соилан-8» на щелочном сульфатном лигнине.

Архангельским Совнархозом признано большое народнохозяйственное значение проведенных исследований и предусмотрено в 1959 году строительство завода древесно-стружечных плит мощностью 25 м³, с целью новых связующих, мощностью 4000 т и установки по получению щелочного сульфатного лигнина на Соломбальском бумажно-деревообрабатывающем комбинате.

Работы по улучшению свойств разнообразных видов связующих на основе промышленных лигнинов продолжаются.

ЛИТЕРАТУРА

[1]. Б. Д. Богомолов. Получение лигнинной муки, пригодной для производства пластических масс. «Гидролизная промышленность» № 1, 1951. [2]. Б. Д. Богомолов, А. А. Соколова. Исследование и использование гидролизного и щелочного лигнинов. Тезисы доклада на совещании по химической переработке древесины.

МВО СССР, 1952. [3]. А. А. Соколова, Л. В. Меньшикова, К. В. Гусева. Технология получения дубителей из щелочного сульфатного лигнина. Бюллетень технико-экономической информации АН СССР № 12, 1957. [4]. А. А. Соколова, Е. В. Назарьева, Н. А. Баранова. Получение ванилина из щелочного сульфатного лигнина. Гидролизная и лесохимическая промышленность № 3, 1957. [5]. А. А. Соколова, Б. Д. Богомолов, Ф. А. Крупнина, Г. С. Вродский, Н. В. Афанасьева. Щелочной лигнин как сырье для производства пластических масс. «Научные доклады высшей школы. Химия и химическая технология» № 3, 1958. [6]. Б. Д. Богомолов, А. А. Соколова. Вопросы изучения щелочного лигнина и использование его как химического сырья. Известия высших учебных заведений. «Лесной журнал» № 2, 1958.

Поступила в редакцию
27 октября 1958 г.