

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 674.815-41 + 674.817-41

**СОВМЕЩЕННОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ
НА ОСНОВЕ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ
И ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ ДЛЯ ДРЕВЕСНЫХ ПЛИТ**

А. А. ЭЛЬБЕРТ, Л. П. КОВРИЖНЫХ, В. В. ВАСИЛЬЕВ

Ленинградская лесотехническая академия

Расширение производства и сферы применения древесных плит в нашей стране и за рубежом стимулирует поиск и разработку дешевых и эффективных связующих. Основное внимание исследователей привлекает вторичное сырье, в частности, многотоннажный отход целлюлозно-бумажного производства — концентрат сульфитно-дрожжевой бражки (лигносульфонат). Успешное решение этой проблемы позволит в значительной мере снизить токсичность и себестоимость материала.

Как показано в многочисленных работах, совмещение технических лигносульфонатов (ЛС) с карбамидо- и фенолоформальдегидными смолами приводит к снижению водостойкости плит. Так, при использовании лигносульфонатов на Са-основании в композиции карбамидоформальдегидного связующего водостойкость плит сохраняется, если количество лигносульфоната в наружных слоях трехслойных плит не превышает 10 % [2]. Условия изготовления древесностружечных плит на основе фенолоформальдегидной смолы и 10—20 % технических лигносульфонатов требуют увеличения продолжительности прессования при температуре свыше 200 °С и применения высокочастотного нагрева [5, 6]. Использование лигносульфонатов усложняется тем, что они характеризуются значительной полидисперсностью и гидрофильностью комплекса, а это делает практически невозможным прямое замещение ими традиционных связующих в производстве древесных плит.

На кафедре древесных пластиков и плит Ленинградской лесотехнической академии разработан способ модификации технических лигносульфонатов, который позволяет заменять 20—30 % фенолоформальдегидной смолы в композиции древесных плит при сохранении существующих технологических параметров их изготовления [1].

Способ модификации заключается в нейтрализации раствора лигносульфоната едким натром до pH 7, затем добавляют уротропин и хлористый аммоний в количестве 10 % и сернокислый алюминий в количестве 5 % от массы абс. сухого лигносульфоната. После перемешивания модифицированный лигносульфонат смешивают с фенолоформальдегидной смолой.

Эффективность разработанного способа объясняется тем, что под влиянием едкого натра при термообработке лигносульфоната протекают окислительно-деструкционные процессы, приводящие к деполимеризации лигносульфонового комплекса [3, 4]. Сульфогруппы лигносульфоната, присоединенные к α -углеродным атомам боковой цепочки, под влиянием щелочи гидролизуются, образуется альдоль, а затем ванилин и ацетальдегид. В условиях эксперимента, когда расход щелочи не превышает 1,5 % от массы лигносульфоната, ванилин не образуется.

В ИК-спектре нейтрализованного лигносульфоната (рис. 1) отмечено значительное увеличение интенсивности валентных колебаний ОН-групп ($3000\text{—}3600\text{ см}^{-1}$), фенольных гидроксильных групп

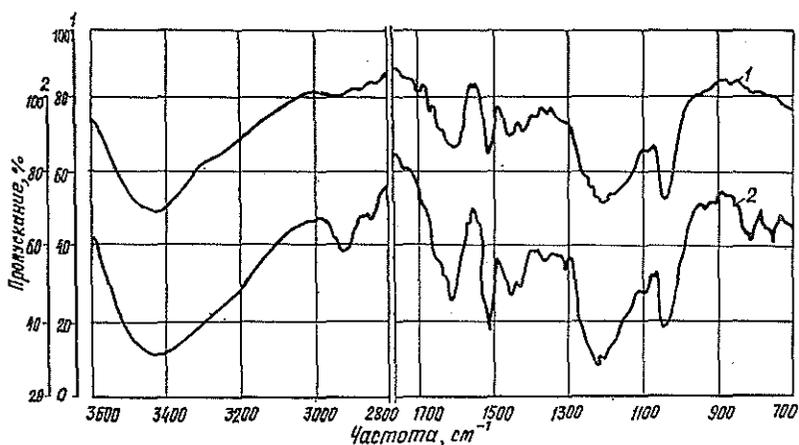


Рис. 1. ИК-спектры лигносульфонатов.

1 — исходный лигносульфонат (рН 4,5); 2 — нейтрализованный лигносульфонат (рН 7).

(1365 см^{-1}) и деформационных колебаний двух и четырех соседних атомов водорода бензольного кольца (833 и 760 см^{-1}). В результате щелочной обработки макромолекулы лигносульфоната приобретают повышенную реакционную активность и при термической обработке вступают в химическое взаимодействие с фенолоформальдегидной смолой, чему способствуют введенные в лигносульфонат аминогруппы и ионы алюминия.

Определяли степень отверждения высушенных и измельченных образцов совмещенного связующего после термообработки при 105 и 160 °C (табл. 1).

Таблица 1

Свойства совмещенного связующего

Содержание лигносульфоната в связующем, %	Применяемый модификатор	Содержание веществ, растворимых в воде, %, после обработки в течение 10 мин при температуре, °C		Потеря массы связующего, %, после обработки в течение 10 мин при температуре, °C	
		105	160	105	160
100 СФЖ-3014	—	91,0	18,5	10,8	13,4
20 (рН 4,5)	—	96,4	20,4	4,5	11,1
20 (рН 7)	2 % $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}] +$ + 1 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	48,4	11,5	12,6	15,8
30 (рН 7)	»	48,0	11,5	11,8	15,1

* Применяли смолу СФЖ-3014 и лигносульфонат на смешанном Са-Na-основании Сяьского ЦБК.

Полученные результаты (табл. 1) показали, что в отличие от исходного модифицированный лигносульфонат значительно ускоряет и углубляет процесс отверждения связующего.

Сравнение дериватограмм совмещенного связующего и исходной смолы СФЖ-3014 показало, что в присутствии 20 % модифицированного лигносульфоната отверждение связующего проходит при более низкой температуре в интервале $95\text{—}132\text{ °C}$ (рис. 2, а, б, в). Условия снятия дериватограмм: инертное вещество — Al_2O_3 ; скорость нагрева —

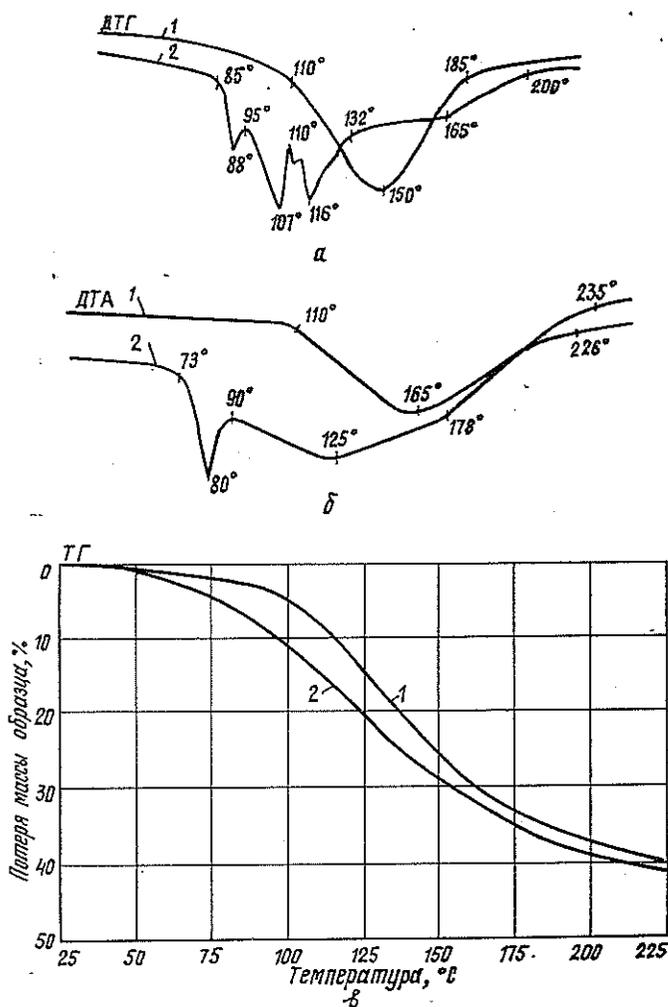


Рис. 2. Дериватограммы связующего.

1 — исходная смола СФЖ-3014; 2 — смола СФЖ-3014 + 20 % ЛС (рН 7) + 2 % $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}] + 1$ % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

5 °/мин; чувствительность ДТГ и ДТА — 1/5; масштаб ТГ — 100 мг; максимальная температура — 250 °С; среда — воздух.

Термомеханический анализ проводили на весах Каргина. Снятие ТМ-кривых осуществляли в режиме постоянной нагрузки 10 кПа, скорость монотонного повышения температуры 1 °/мин. Анализ полученных термомеханических кривых также показал, что отверждение современного связующего практически заканчивается при температуре 126 °С, при этом связующее отличается более высокой степенью структурирования, чем фенолоформальдегидная смола СФЖ-3014 (рис. 3).

Испытания древесностружечных плит (табл. 2) подтвердили эффективность разработанного связующего на основе фенолоформальдегидной смолы и модифицированного лигносульфоната.

Были изготовлены трехслойные древесностружечные плиты из древесины березы: плотность 700 кг/м³, температура прессования 180 °С, удельное давление 2,0 МПа, продолжительность прессования 0,5 мин/мм, расход связующего в наружных слоях 14 %, во внутреннем слое — 10 %.

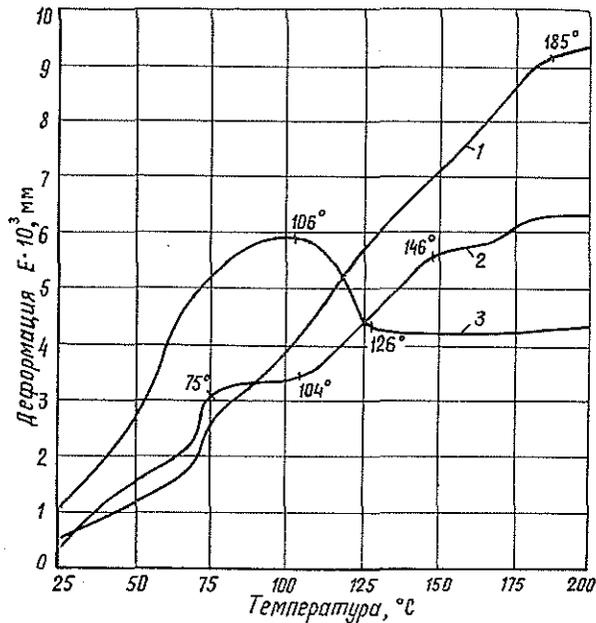


Рис. 3. Термомеханические кривые связующего.

1 — СФЖ-3014; 2 — СФЖ-3014 + 20 % ЛС (рН 4,5);
3 — СФЖ-3014 + 20 % ЛС (рН 7) + модификатор.

Таблица 2

Свойства древесностружечных плит с модифицированным связующим

Показатель	Значение показателя при применяемом связующем	
	СФЖ-3014 + + 20 % ЛС + + модификатор	СФЖ- 3014
Разрушающее напряжение, МПа: при статическом изгибе исходных образцов	25,1	23,0
после 2 ч кипячения	7,7	4,0
при растяжении перпендикулярно поверхности	0,70	0,53
Набухание за 24 ч, %	12,6	19,3
Водопоглощение, %	38,0	53,0

Плиты на основе совмещенного связующего отличаются прочностью и водостойкостью как в исходном состоянии, так и после испытаний на ускоренное старение (2 ч кипячения в воде). Увеличение содержания лигносульфоната в композиции связующего свыше 20 % вызывает значительное возрастание влажности осмоленного пакета из-за сравнительно низкой предельной концентрации раствора лигносульфоната (35—37 %). С повышением его концентрации резко увеличивается вязкость раствора и ассоциированные частицы лигносульфоната выпадают из раствора. Повышенная влажность стружечного пакета удлиняет продолжительность горячего прессования стружечных плит. Оптимальная композиция связующего содержит 20 % модифицирован-

ного лигносульфоната. В этом случае древесностружечные плиты отличаются прочностью и атмосферостойкостью и могут применяться в строительстве.

На основе совмещенного связующего были изготовлены древесноволокнистые плиты сухого способа формования. Рабочая концентрация связующего 25 %, поэтому возможна замена большего количества фенолоформальдегидной смолы. Условия изготовления плит: температура прессования 190 °С, продолжительность 50 с/мм, общее содержание связующего 3 %, содержание модифицированного лигносульфоната 30 % от массы связующего. Использовали негидрофобизированное волокно Шекснинского завода.

Испытания показали, что древесноволокнистые плиты на основе совмещенного связующего по показателям прочности и водостойкости не уступают контрольным плитам с фенолоформальдегидной смолой (табл. 3).

Таблица 3

Примяемое связующее	Свойства древесноволокнистых плит			
	Плотность, кг/м ³	Разрушающее напряжение при статическом изгибе, МПа	Разбухание, %	Водопоглощение, %
100 % СФЖ-3014	1020	46,1	61,6	105,3
70 % СФЖ-3014 + 30 % ЛС (рН 7) + модификатор	990	44,4	56,5	88,1
100 % СФЖ-3014 (с 1 % парафина)	1010	46,3	19,4	30,0
70 % СФЖ-3014 + 30 % ЛС (рН 7) + модификатор	1000	45,1	19,4	28,6

Разработанный способ модификации позволяет успешно применять технический лигносульфонат в композиции с фенолоформальдегидной смолой в производстве древесностружечных и древесноволокнистых плит сухого способа формования.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. А. с. 1063815 (СССР). Полимерное связующее/ Л. П. Коврижных, А. А. Эльберт, В. В. Васильев, Р. Б. Шнейдер.— Оpubл. в Б. И., 1983, № 48. [2]. Доронин Ю. Г., Кондратьев В. П., Герасимова В. П. Снижение расхода карбамидных связующих в производстве древесностружечных плит.— Деревообработ. пром-сть, 1983, № 3, с. 11—13. [3]. Сапотницкий С. А. Использование сульфитных щелоков.— М.: Лесн. пром-сть, 1981.— 224 с. [4]. Чудаков М. И. Промышленное использование лигнина.— М.: Лесн. пром-сть, 1983.— 200 с. [5]. Roffael E. Fortschritte in der Verwendung von Sulfitaablagen als Binde- und Zusatzmittel bei der Herstellung von Holzspanplatten.— Adhäsion, 1979, 11, S. 334—336. [6]. Shen K. C., Calve Z. Ammonium based spent sulfite liquor for waferboard binder.— Adhes. Age, 1980, 23, 8, p. 25—29.

Поступила 21 марта 1984 г.

УДК [676.15 + 676.16.026.1]: 583.6

ОСТАТОЧНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ИХ ИЗМЕНЕНИЯ ВО ВРЕМЕНИ ПОСЛЕ МАГНИТНОЙ ОБРАБОТКИ БУМАЖНОЙ МАССЫ

И. В. ЖУКОВ, Ю. Г. БУТКО, Г. Ю. БУТКО

Ленинградский технологический институт ЦБП

Проведенные ранее исследования [1] показали, что в результате кратковременного воздействия постоянного магнитного поля на бумажную массу прочностные показатели образцов увеличиваются на 15—20 %. Полученные данные нельзя объяснить с позиций существующих взглядов на процессы, протекающие в воде и водно-дисперсных системах. Это вызвано тем, что рассчитанное на основании экспериментов