

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 630*813

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АНТИПИРЕНА КМ С ДРЕВЕСИНОЙ

А. А. ЛЕОНОВИЧ, Е. В. ВАСИЛЬЕВА, С. С. ЗАХАРОВ

Ленинградская лесотехническая академия

Антипирен КМ, синтезируемый на основе ортофосфорной кислоты и карбамида [1], хорошо зарекомендовал себя в качестве огнезащитного средства древесных материалов, причем закрепление антипирена на древесине происходило в условиях нагревания [5].

В данной работе изучали взаимодействие фосфорсодержащего антипирена КМ с древесиной и ее компонентами на примере древесины березы (*Betula pubescens* Ehrh.) и лиственницы (*Larix sibirica* Lbd.), а также с лигнином на примере диоксанлигнина.

Антипирен КМ синтезировали по методике [1]. Образцы обрабатывали 10 %-ным водным раствором КМ с гидромодулем 1:2, высушивали на воздухе и термообработывали в термокамере при температуре 160 °С в течение 20, 60 и 120 мин. Из обработанной древесины выделяли целлюлозу по Кюршнеру и лигнин по Комарову. Пироллиз образцов лигнина проводили на дериватографе «Q-1500-D» системы Паулик — Паулик — Эрдей в динамическом режиме в атмосфере воздуха со скоростью нагрева 5 град/мин по методике [3].

Содержание фосфора определяли по методу [2], С, Н, N-анализ образцов лигнина проводили на СНN-анализаторе фирмы «Hewlett — Packard». Точность аналитических определений составила $\pm 0,3$ %. ИК спектры снимали на приборе «SPECORD 75IR». Область съемки 700—3 600 см⁻¹, в таблетках с КВг.

Таблица 1

Изменение содержания целлюлозы, лигнина
и экстрагируемых водой веществ
в модифицированной древесине при ее термообработке

Компоненты	Содержание компонентов, %, при продолжительности термообработки, мин			
	0	20	60	120
Целлюлоза	42,6	40,2	39,3	39,0
	36,1	35,4	34,5	35,0
Лигнин	17,4	21,5	20,5	21,0
	22,7	23,1	24,1	26,3
Вещества, экстрагируемые водой:				
холодной	18,0	17,3	11,0	10,0
	26,7	26,1	18,9	19,1
горячей	18,7	18,1	13,4	13,3
	27,3	27,2	21,7	22,0

Примечание. В числителе — данные для березы; в знаменателе — для лиственницы.

Температура термообработки 160 °С была выбрана как максимальная, при которой еще не происходит существенных термопревращений древесины. Это позволяло проследить влияние антипирена КМ на целлюлозу и лигнин в древесном комплексе.

Из данных табл. 1 видно, что в процессе термообработки под влиянием КМ выход целлюлозы уменьшается. Это можно объяснить термо-

каталитическими превращениями целлюлозы в присутствии кислого антипирена КМ, а также тем, что модифицированная целлюлоза по общей методике надежно не может быть определена. Содержание сернокислотного лигнина, выделенного из древесины березы и лиственницы, при термообработке незначительно увеличивается.

Характер изменения количества веществ, экстрагируемых холодной и горячей водой, идентичен. Поскольку расчет приведен на анализируемые обработанные образцы (без вычета антипирена), то выход растворимых в воде веществ обусловлен, главным образом, содержанием водорастворимого КМ. По мере образования в процессе термообработки прочносвязанного фосфорсодержащего комплекса количество экстрагируемых веществ уменьшается.

Опыты показали, что содержание фосфора в образцах древесины составляет 2,9...3,5 % и мало зависит от продолжительности термообработки. Для оценки закрепления КМ была проведена экстракция образцов водой (табл. 2). Из образцов, не подвергнутых термообработке, фосфор вымывается полностью. В древесине березы, термообработанной в течение 60 мин, найдено 3,5 % фосфора, после экстракции холодной водой — 1,4 %, горячей водой — 0,8 %.

Таблица 2

Данные о закрепляемости фосфора
в препаратах модифицированной древесины
при ее термообработке

Компоненты	Закрепляемость фосфора на компонентах, %, при продолжительности термообработки, мин	
	60	120
Целлюлоза	1,5	1,8
	1,0	1,2
Лигнин	0,2	0,3
	0,3	0,4
Древесина, экстрагированная водой:		
холодной:	1,4	1,6
	1,1	1,4
горячей	0,8	1,6
	1,0	1,1

Примечание. В числителе — данные для березы; в знаменателе — для лиственницы.

Данные табл. 2 свидетельствуют о том, что антипирен КМ связывается древесным комплексом не более, чем наполовину. Содержание прочносвязанного фосфора в целлюлозе существенно выше, чем в лигнине, причем оно возрастает при увеличении времени термообработки. Процесс длителен, для закрепления антипирена требуется не менее часа. Интенсификация термообработки, естественно, повысит долю связанного фосфора. Однако повышение температуры в свою очередь вызовет превращения основных компонентов древесины (деструкцию, конденсацию и др.). Целесообразность этих превращений определяется технологией древесного материала. Например, термообработку древесноволокнистых плит проводят при 160...170 °С в течение 3...4 ч. Это ведет к более глубоким превращениям и взаимодействию древесного комплекса с антипиреном КМ.

Полученные результаты позволили сделать вывод о различном отношении полисахаридов и лигнина древесины к взаимодействию с анти-

пиреном КМ: закрепление антипирена КМ на древесине происходит, главным образом, за счет взаимодействия его с углеводной частью.

Сложная ароматическая структура лигнина и достаточно жесткие условия выделения его при небольших (до 0,5 %) найденных значениях содержания фосфора в выделенных препаратах лигнина не позволили сделать вывод о характере взаимодействия антипирена КМ с лигнином. Для исключения возможной потери фосфора при делигнификации образцов и неверного по этой причине вывода о меньшей реакционной способности лигнина по отношению к КМ было проведено исследование на модельном препарате — диоксанлигнине. В термообработанных в течение 60 мин образцах содержание фосфора составило 1,5 %, азота — 1,4 %. После экстракции модифицированных водой образцов фосфор и азот в них не были обнаружены.

Аналогичный результат был получен при изучении ИК спектров: ИК спектры модифицированных лигнинов после экстракции идентичны спектрам исходных препаратов.

Следовательно, данные элементного и спектрального анализов диоксанлигнина не указывают на наличие химического взаимодействия лигнина и КМ в условиях опыта. Можно предположить, что антипирен КМ закрепляется на лигнине за счет сил адсорбции вследствие развитой удельной поверхности лигнина.

Несмотря на отсутствие химического взаимодействия, фосфорсодержащий антипирен КМ влияет на процесс термического разложения лигнина. Термогравиметрические исследования образцов диоксанлигнина показали, что в присутствии антипирена КМ снижается температура начала терморазложения диоксанлигнина со 160 до 140 °С и температура максимальной скорости выделения летучих продуктов разложения с 290 до 240 °С. Изменяются характер термограмм и кинетические параметры процесса, что согласуется с данными литературы [4, 6] о влиянии соединений кислого характера на термопревращения лигнина.

Таблица 3

Термический и элементный анализ образцов диоксанлигнина

Температура динамического нагрева, °С	Потеря массы, %	Элементный анализ, %			
		С	Н	N	P
20	0	58,9	5,6	—	—
		55,0	5,4	1,5	1,5
200	10,4	63,3	5,5	—	—
	9,4	58,8	5,3	1,1	1,8
270	14,9	65,5	5,3	—	—
	18,4	62,4	4,7	1,4	1,9
340	27,3	68,5	4,6	—	—
	25,7	63,9	4,0	1,3	1,1
480	43,8	72,4	2,9	—	—
	41,5	69,7	2,9	1,1	1,0

Примечание. В числителе — данные для исходного диоксанлигнина; в знаменателе — для диоксанлигнина, обработанного КМ.

В табл. 3 представлены данные элементного состава образцов исходного и модифицированного диоксанлигнина после термогравиметрического анализа до конечных температур (200, 270, 340, 480 °С).

Полученные результаты показали, что при пиролизе происходит повышение процентного содержания углерода и снижение — водорода. Содержание фосфора и азота меняется незначительно. Это указывает на сохранение антипирена преимущественно в твердой фазе и, следовательно, на проявление огнезащитного действия его также в твердой фазе. Эффективность действия антипирена КМ подтверждена огневыми испытаниями огнезащитных образцов древесины по методу «керамической трубы» и образцов технических лигнинов по методу «огневой трубы».

Итак, в результате исследований установлено, что фосфорсодержащий антипирен КМ при термообработке древесины при 160 °С взаимодействует преимущественно с ее углеводной частью. С лигнином антипирен КМ в изученных условиях химически не взаимодействует, однако оказывает огнезащитное действие, которое проявляется, главным образом, в твердой фазе.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. А. с. 517491 СССР, МКИ В27 К 3/52. Антипирен и способ его приготовления/ А. А. Леонович (СССР).— №-2172309/ 29—15; Оpubл. 30.03.78, Бюл. № 22// Открытия. Изобретения.— 1978.— № 22— С. 2. [2]. Губен-Вейль. Методы органической химии. Т. 2. Методы анализа.— М.: Госхимиздат, 1963.— С. 200—203. [3]. Домбург Г. Э., Сергеева В. Н. Процесс образования промежуточных структур при термических превращениях лигнинов// Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.— 1967.— № 6.— С. 744. [4]. Домбург Г. Э., Сергеева В. Н. Изменение термогравиметрической характеристики природного лигнина при действии на древесину растворов серной кислоты// Химия древесины.— 1970.— Вып. 6.— С. 127—132. [5]. Леонович А. А. Теория и практика изготовления огнезащитных древесных плит.— Л.: Изд-во ЛГУ, 1978.— 176 с. [6]. Рябов Н. Б., Цыганов Е. А., Ахмина Е. И. Пиролиз гидролизного лигнина в присутствии некоторых неорганических соединений// Химия древесины.— 1985.— № 1.— С. 77—81.

Поступила 21 января 1986 г.

УДК 547.992.3 : 630*813

МОДИФИКАЦИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ СВЯЗУЮЩИХ

Л. И. ХОМИК, А. А. РЯЗАНЦЕВ, А. М. ПОГАЛЕЕВА

Хабаровский политехнический институт

Использованию технических лигносульфонатов в качестве дешевых и эффективных связующих уделяется все большее внимание исследователей [1, 2, 6]. Установлено, что клеящие свойства товарных лигносульфонатов можно в значительной степени улучшить путем модификации их различными добавками.

Интересно выявить корреляции между изменениями в строении полимерных молекул лигнина после обработки модификаторами и их свойствами с тем, чтобы в последующем целенаправленно влиять на процесс создания новых материалов.

В настоящей работе изучено влияние модификаторов-окислителей и ультразвука на структурно-групповой состав и молекулярно-массовое распределение (ММР) лигносульфонатов сульфитно-дрожжевой бражки (СДБ) на аммониевом основании Амурского ЦКК.

Молекулярные массы и ММР экспериментально определены хроматографическим разделением смеси полимеров на гелях марки «Sephadex» G-75 и G-150 (1:1) с последующей математической обработкой результатов на ЭВМ ЕС-1022 [4, 5]. Качественные и количественные изменения химической структуры образцов СДБ изучены методом ИК спектроскопии на приборе марки «Sperord IR-75». Образцы СДБ предварительно высушены под вакуумом при 40 °С до постоянной массы, порошкообразные вещества запрессованы в таблетки с бромидом калия. Относительное содержание функ-