

дис... канд. хим. наук.—Л.: ЛТИ ЦБП, 1986.—18 с. [2]. Исследование кинетики окисления компонентов сульфитных варочных растворов в обратимых окислительно-восстановительных системах / К. Г. Боголицын, И. М. Боховкин, Г. Ф. Прокшин и др. // Лесн. журн.—1976.—№ 6.—С. 121—127. (Изв. высш. учеб. заведений). [3]. Кинетический метод анализа углеводородов / В. Г. Крунчак, К. Г. Боголицын, И. В. Иоффе и др. // Химия древесины.—1984.—№ 6.—С. 97—103. [4]. Крунчак В. Г., Крунчак М. М., Боголицын К. Г. Кинетический метод контроля за компонентным составом сточных вод // Лесн. журн.—1985.—№ 4.—С. 86—92. (Изв. высш. учеб. заведений). [5]. Термодинамическая характеристика обратимой окислительно-восстановительной системы феррицианид-ферроцианид калия / А. М. Айзенштадт, К. Г. Боголицын, Г. М. Полторацкий, М. М. Крунчак // ЖПХ.—1984.—Т. 57.—№ 10.—С. 2247—2250. [6]. Хабаров Ю. Г. Оценка качества продукции и параметров технологических процессов с помощью ЭВМ ЕС-1022 (методическое указание по использованию программ).—Архангельск: РИО АЛТИ, 1985.—40 с. [7]. Хачатурян О. Б. Кинетический метод определения концентрации в обратимых окислительно-восстановительных системах // Физхимия.—1964.—Т. 38.—С. 728—732. [8]. Шульц М. М., Писаревский А. М., Полозова И. П. Окислительный потенциал. Теория и практика.—Л.: Химия, 1984.—168 с.

Поступила 8 сентября 1986 г.

УДК 674.815-41

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОФОБИЗАЦИИ ДРЕВЕСНО-СТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

В. Б. СЕМЕНОВА, Л. П. КОВРИЖНЫХ, А. А. ЭЛЬБЕРТ

Ленинградская лесотехническая академия

Формоизменяемость древесно-стружечных плит (ДСП), их недостаточная устойчивость к воздействию атмосферных явлений препятствуют их широкому применению в строительстве. Поиск новых путей повышения водо- и атмосферостойкости плит на карбамидоформальдегидном связующем — актуальная задача.

Нами предложен способ увеличения водостойкости плит путем повышения гидрофобности древесных частиц [7]. Древесные частицы обрабатывали водными растворами солей поливалентных металлов в количестве 1...3 % от массы абс. сухой древесины с последующей сушкой древесины до влажности 4...6 %, осмолением и прессованием плит по существующей технологии.

В настоящей работе сделана попытка объяснить гидрофобизирующее действие солей меди и цинка. В качестве модельных соединений компонентов древесины были выбраны: диоксанлигнин березы, лигнин Бьёркмана ели и α -D-ксилоза как модель углеводной части древесины.

Результаты дифференциального термографического анализа представлены на рис. 1.

Дериватограммы диоксанлигнина, сульфата меди, механической смеси диоксанлигнина и сульфата меди, диоксанлигнина и серной кислоты снимали на дериватографе Эрлей и Паулик. Условия снятия: $t_{max} = 250$ °C, скорость нагрева 5 °/мин, масштаб ТГ 50 мг, чувствительность ДТА и ДТГ 1/5, инертное вещество Al_2O_3 , среда — воздух.

На кривых ДТА механической смеси диоксанлигнина и сульфата меди имеются два эндотермических эффекта с максимумом при температурах 105 и 125 °C. При сравнении кривых ДТА и ДТГ диоксанлигнина, сульфата меди и их механической смеси можно сделать вывод, что эти эндотермические эффекты вызваны потерей влаги лигнином и связанной воды кристаллогидрата. На кривой ДТГ механической смеси диоксанлигнина и сульфата меди в интервале температур 145...160 °C появляется интенсивный пик, соответствующий эндотермическому

эффекту на кривой ДТА. Отсутствие этого пика на кривых ДТА и ДТГ диоксанлигнина и механической смеси его с серной кислотой свидетельствует о протекании химической реакции, обусловленной присутствием ионов меди.

ИК-спектры модельных соединений компонентов древесины снимали в таблетках с КВч на приборе ИР-20. Отнесение полос выполнено по [2, 3, 6].

В ИК-спектрах термообработанных образцов лигнина Бьёркмана ели при температуре 160 °С в присутствии сульфатов меди и цинка (рис. 2) появляется новая полоса около 600 см⁻¹, которая оказалась чувствительной к природе металла (сульфат меди — 620 см⁻¹, сульфат цинка — 606 см⁻¹). Следует также отметить снижение интенсивности полосы 1570 см⁻¹ (полоса колебаний групп >C=O) и изменения в области 1100 см⁻¹, связанные с деформационными колебаниями гидроксильных групп.

При исследовании соединений β-кетозфирного ряда [1] было показано, что появление полос поглощения в области 590...700 см⁻¹ в ИК-спектрах комплексных соединений β-кетозфирного типа с переходными металлами можно отнести к колебаниям связи кислород — металл. К. Накамото [5] относит полосы поглощения вблизи 900, 768 и 673 см⁻¹ к маятниковым и веерным колебаниям связи кислород — металл.

При изучении длинноволновой области ИК-спектров лигнинов полосы поглощения в области 400...625 см⁻¹ были отнесены к колебаниям связей углерод — галоген, кислород — металл, азот — металл [6]. На основании вышесказанного можно предположить, что химическое взаимодействие ионов металлов и реакционноспособных групп лигнина происходит с образованием координационной связи ион металла — кислород карбонильной или гидроксильной группы.

В ИК-спектрах порошковой целлюлозы после ее термообработки в присутствии сульфата меди при температуре 160 °С наблюдается сдвиг полосы поглощения в области валентных колебаний гидроксильной группы в сторону низких частот на 50 см⁻¹. Это, очевидно, связано с изменением структуры водородных связей и включением гидроксильных в координационную связь хелатного типа.

Наиболее гидрофильная часть древесины — гемицеллюлоза. В качестве ее модели нами была выбрана α-D-ксилоза. В ИК-спектрах α-D-ксилозы, термообработанный в присутствии сульфата меди при температуре 100 °С (рис. 3), происходит уширение полосы водородных связей, снижение разрешенности спектра в области 2800...3000 см⁻¹ (область валентных колебаний связей — CH) и 1000...1400 см⁻¹ (область деформационных колебаний связей — CH, — CO —, — OH).

В области 500...700 см⁻¹ в спектре α-D-ксилозы имеется ряд полос: 660, 620, 550, 513 и 494 см⁻¹. После термообработки в присутствии CuSO₄ вид спектра в этой области изменяется, в нем присутствуют слабые полосы при 650, 600, 545, 513, 500 и 580 см⁻¹. По данным Р. Г. Жбанкова [3], в этой области спектра находятся внеплоскостные деформационные колебания гидроксильных групп, и она оказывается чувствительной к конформационным изменениям в структуре моносахаридов. Происходящие изменения свидетельствуют о включении гидроксильных групп в химическую связь, возможно координационную, с ионами меди.

В работе [4] предложена следующая форма образующихся в системе Cu (II) — фруктоза — NH₃ комплексов, в координировании участ-

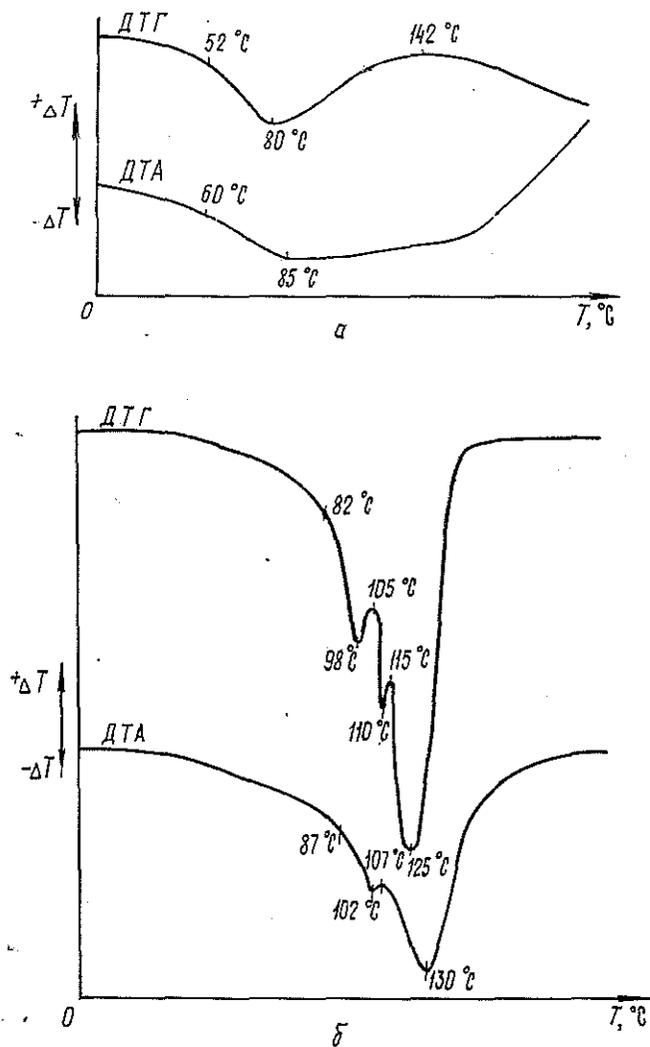
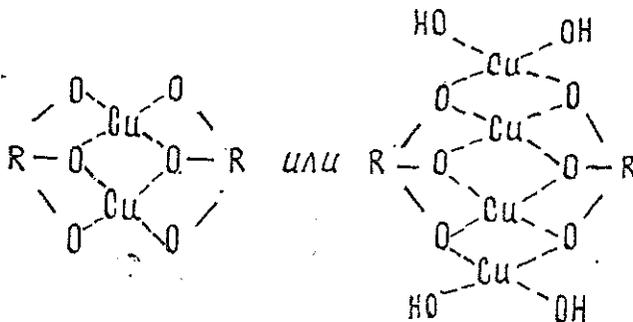
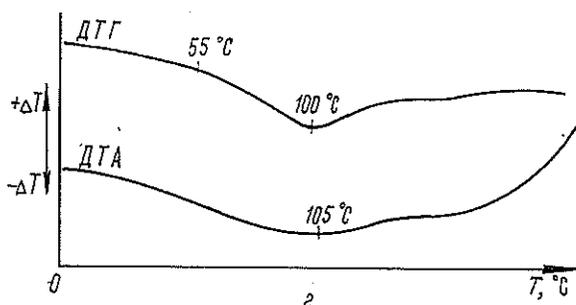
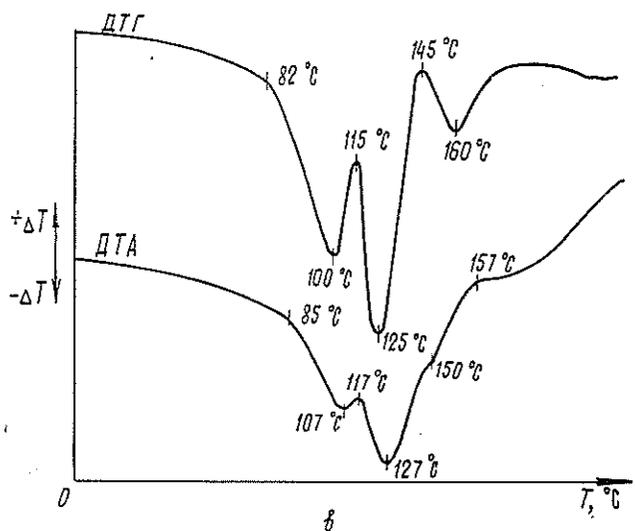


Рис. 1. Дериватограммы диоксанлигнина березы (а), сульфата меди (б), механической смеси диоксанлигнина березы и сульфата меди (в), механической смеси диоксанлигнина березы и серной кислоты (г)

вуют гидроксильные группы у второго, третьего и четвертого атомов углерода:





Следовательно, при обработке древесины солями поливалентных металлов происходит образование координационной связи между гидрофильными группами компонентов древесины и ионами металлов. Правомерно предположить, что в образовании такой связи одновременно участвуют гидроксильные группы углеводной части древесины и лигнина.

Мера гидрофобности твердой поверхности — смачиваемость ее водой. Смачиваемость поверхности древесины после обработки солями поливалентных металлов определяли по методике, разработанной в ЛТА на кафедре древесных пластиков и плит.

Образец березового шпона размером $60 \times 10 \times 0,5$ мм вертикально опускали в воду, при обратном его подъеме измеряли максимальную высоту поднявшейся за ним жидкости.

Результаты измерений представлены в табл. 1.

При обработке солями цинка и меди высота подъема жидкости снижается по сравнению с нетермообработанными образцами шпона на 35...21%, а по сравнению с термообработанными — на 20...11%. Поскольку высота подъема жидкости находится в прямой зависимости от энергии взаимодействия твердой поверхности и жидкости, можно говорить о снижении этого взаимодействия после обработки древесины солями меди и цинка и повышении ее гидрофобности.

В лабораторных условиях были получены трехслойные ДСП из обработанных солями меди и цинка древесных частиц. Технология изготовления: толщина готовых

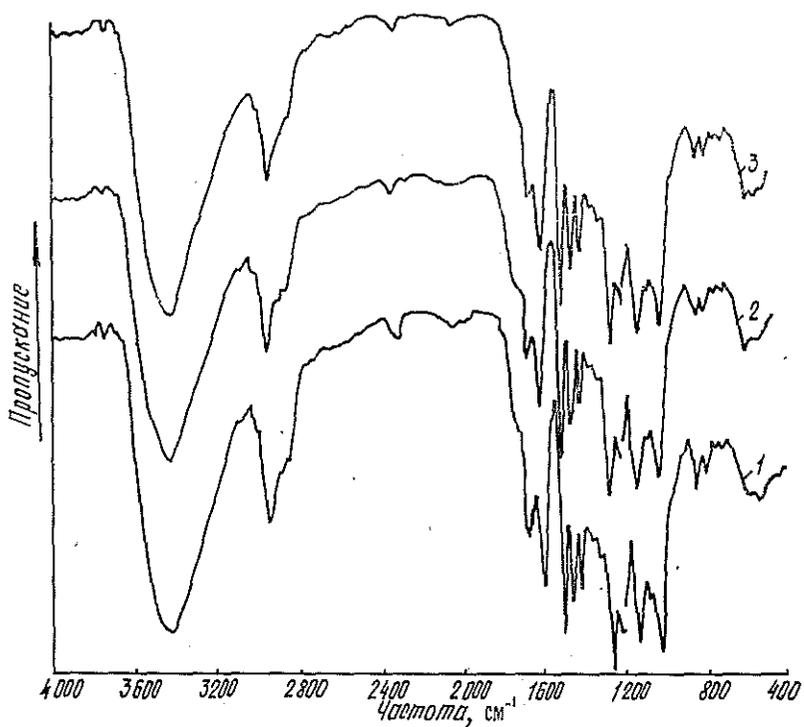


Рис. 2. ИК-спектры лигнина, термообработанного при 160 °С: 1 — лигнин Бьёркмана ели; 2 — лигнин Бьёркмана ели + сульфат меди (2 : 1); 3 — лигнин Бьёркмана ели + сульфат цинка (2 : 1)

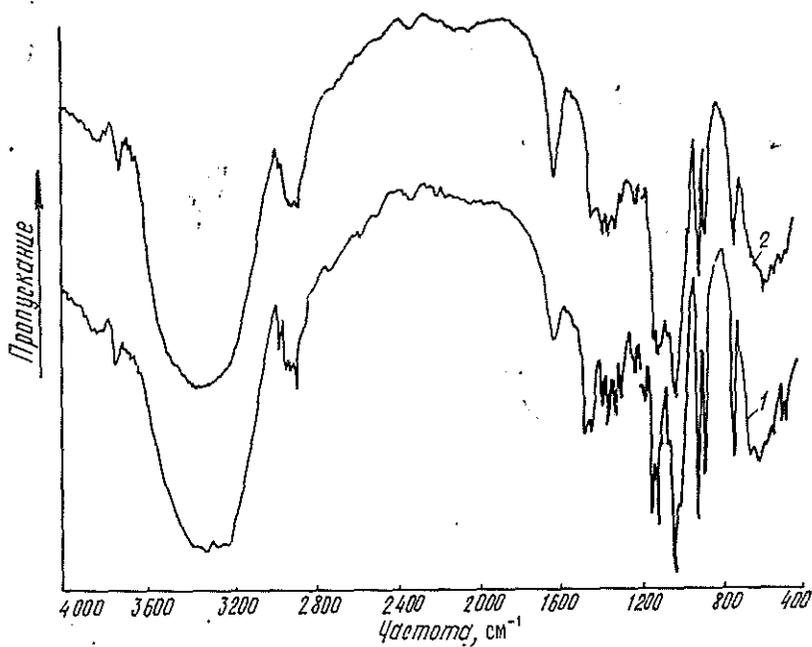


Рис. 3. ИК-спектры ксилозы, термообработанной при 100 °С; 1 — α -D-ксилоза; 2 — α -D-ксилоза + сульфат меди (2 : 1)

Таблица 1

Образец шпона	Температура термообработки, °С	Высота подъема жидкости, мм
Обработанный сульфатом меди	100	2,56
» » »	160	2,44
Обработанный сульфатом цинка	100	3,10
» » »	160	3,12
Обработанный серной кислотой	100	3,48
» » »	160	3,38
Необработанный	100	3,46
»	160	3,49
»	—	3,95

плит — 15 мм, содержание связующего в наружном слое — 14 %, во внутреннем — 12 %, количество соли металла — 2 % от массы абс. сухой древесины, количество парафина — 1 % от массы абс. сухой древесины, температура прессования — 160 °С, удельное давление — 2,2 МПа, продолжительность прессования — 0,3 мин/мм толщины готовой плиты.

Таблица 2

ДСП из древесных частиц	Плотность, кг/м ³	Предел прочности при статическом изгибе, МПа	Предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты, МПа	Разбухание за 24 ч, %	Водопоглощение за 24 ч, %	Снижение прочности при статическом изгибе после испытаний на ускоренное старение, %
Обработанных сульфатом меди	744	25,4	0,37	7,1	22,6	14,1
Обработанных сульфатом цинка	740	26,2	0,35	7,6	24,4	16,4
Необработанных	748	26,5	0,35	10,1	29,0	35,1

Как видно из данных табл. 2, при использовании сульфатов меди и цинка набухание ДСП на 30 % ниже, чем у плит из необработанных древесных частиц. Прочностные показатели ДСП соответствуют требованиям действующего стандарта.

Испытания с однократным погружением в воду при нормальной температуре недостаточны для оценки длительной водостойкости плит. Поэтому были проведены испытания на ускоренное старение по методу, предложенному французским центром древесины (СТВ) [8]. Метод СТВ включает три повторяющихся цикла (табл. 3).

Таблица 3

Цикл	Температура, °С	Продолжительность, ч
Вымачивание в воде	20±1	3
Замораживание	-12±1	1
Высушивание	70±1	3

Потеря прочности после трех циклов испытаний на ускоренное старение для плит из древесных частиц, обработанных солями меди

и цинка, составляет 14,1 и 16,4 % соответственно, а для контрольных плит — 35,1 %.

Выпуск опытной партии древесно-стружечных плит в промышленных условиях в цехе ДСП Ливанского ЭДСК подтвердил эффективность предлагаемого способа.

Таким образом, предлагаемый способ гидрофобизации ДСП позволяет получить плиты, отличающиеся длительной водостойкостью. Гидрофобизирующее действие солей объясняется образованием координационной связи между гидрофильными группами компонентов древесины и ионами поливалентных металлов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Барабанов В. А. Ситез и структура макромолекулярных соединений β -кетозфирного типа и их комплексов с 3 переходными металлами: Автореф. дис... канд. хим. наук.— М., 1972.— 18 с. [2]. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул.— М.: ИЛ, 1963.— 590 с. [3]. Жбанков Р. Г. Инфракрасные спектры и структура углеводов.— Минск: Наука и техника, 1972.— 456 с. [4]. Каличенко И. Е., Петровская Н. А. Комплексообразование в системе $\text{Cu(II)} - \text{фруктоза} - \text{NH}_3$ // ЖОХ, 1985.— Т. 55, № 4.— 840 с. [5]. Накамото К. ИК-спектры неорганических и координационных соединений.— М.: Мир, 1966.— 340 с. [6]. Сарканен К. В., Людвиг К. Х. Лигнины.— М.: Лесн. пром-сть, 1975.— 632 с. [7]. Семенова В. Б., Эльберт А. А. Древесностружечные плиты повышенной водостойкости // Тез. докл. Всесоюз. конф. молодых ученых.— Архангельск, 1986.— С. 29. [8]. Хрулев В. М., Мартынов К. Я. Долговечность древесностружечных плит.— М.: Лесн. пром-сть, 1977.— 168 с.

Поступила 12 мая 1987 г.