

## ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 674.815-41

**ПРИМЕНЕНИЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ  
В ПРОИЗВОДСТВЕ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ  
ПОВЫШЕННОЙ ВОДОСТОЙКОСТИ***А. А. ЭЛЬБЕРТ, Л. П. КОВРИЖНЫХ, И. Ф. КОЗЛОВСКИЙ*

Ленинградская лесотехническая академия

Увеличение выпуска древесностружечных плит (ДСП) для строительства и изготовления мебели потребует в самое ближайшее время расширения сырьевой базы связующих веществ, поскольку объем выпускаемых карбамидных смол меньше потребности в них.

В течение ряда лет на кафедре древесных пластиков и плит ЛТА ведутся исследования по использованию лигносульфонатов (ЛС) в качестве компонентов связующих для древесных плит [7]. В частности, была разработана технология замещения 20...30 % карбамидных смол ЛС различного варочного основания после их обработки небольшими количествами персульфата аммония [1, 2]. Лабораторные и промышленные испытания данной технологии показали, что полученные ДСП имеют необходимую прочность и более устойчивы к воздействию воды, чем контрольные образцы без добавок ЛС [4]. Это дало основание использовать окисленные персульфатом аммония ЛС в производстве ДСП повышенной водостойкости. Хотя многолетний опыт их применения показал, что при увеличении срока использования плит их водостойкость снижается.

Было установлено, что обработка персульфатом аммония увеличивает в ЛС содержание гидроксильных групп, в первую очередь фенольных, а также карбонильных и карбоксильных групп. Одновременно с окислением проходят процессы радикальной полимеризации окисленных фрагментов с образованием нерастворимых соединений [4].

Из химии лигнина известно [3, 8], что ионы поливалентных металлов могут окислять молекулы лигнина и образовывать ионные и координационные связи с его реакционными группами. В целях повышения водостойкости связующего в окисленные персульфатом аммония ЛС вводили соли поливалентных металлов: меди, цинка, алюминия и железа. Выбор солей металлов определялся их хорошей растворимостью в воде и доступностью.

При проведении эксперимента использовали карбамидоформальдегидную смолу марки КФ-МТ-15, ЛС на Са — Na основании Сясьского ЦБК. Персульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  применяли в виде 20 %-го водного раствора в количестве 5,0 % от массы абс. сухих ЛС. Для увеличения жизнеспособности связующего раствор ЛС перед окислением нейтрализовали гидроксидом натрия до pH 6,5...7,0. Соли металлов вводили в виде 15...20 %-го водного раствора. В ЛС вначале добавляли персульфат аммония, затем раствор соли металла и смешивали с карбамидной смолой. Свойства отвержденного связующего изучали химическими и физико-химическими методами анализа.

Из данных табл. 1 видно, что введение в раствор ЛС небольших количеств солей металлов уменьшает не только время отверждения при

Таблица 1

Композиция связующего	Вводимые соли металлов	Массовая доля для до-банок, % от абс. сухих ЛС	Продолжительность желатинизации		Содержание водорастворимых веществ**, %
			при 100 °С, с	при 20 °С, ч	
80 % КФ-МТ + 20 % ЛС*	—	—	82	16	19,1
	CuSO <sub>4</sub>	0,2	82	16	14,5
		0,5	78	13	14,4
		1,0	74	10	14,3
		2,0	60	7	14,2
	ZnSO <sub>4</sub>	0,2	86	15	15,3
		0,5	84	12	15,1
		1,0	80	12	15,0
		2,0	72	7	14,9
	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,2	85	12	15,7
		0,5	81	10	15,5
		1,0	75	8	15,3
		2,0	68	7	15,2
	FeSO <sub>4</sub>	0,1	79	6	17,3
0,2		70	3	16,9	
100 % КФ-МТ + 1 % NH <sub>4</sub> Cl	—	—	67	12	18,0

\*Использовали ЛС<sub>Ca-Na</sub>, обработанные 5 % (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

\*\* Образцы связующего отверждены при 100 °С в течение 5 мин.

температуре 100 °С и растворимость отвержденного связующего в воде, но одновременно сокращает жизнеспособность связующего при 20 °С, особенно с добавкой солей Fe<sup>2+</sup>. Сравнение результатов отверждения показало, что соли меди придают связующему, содержащему 20 % ЛС, наибольшую водостойкость, а введение 0,5 % сульфата меди сохраняет необходимую жизнеспособность композиции. Непосредственное участие ионов Cu<sup>2+</sup> в структурировании связующего определяли методом атомно-абсорбционного анализа на спектрофотометре Atomspek-1550 [5] по их концентрации в воде после выдержки отвержденного и измельченного образца в течение 24 ч.

Таблица 2

Продолжительность обработки, мин	Степень удержания ионов Cu <sup>2+</sup> связующим*, %, в зависимости от температуры обработки, °С	
	100	140
1,5	84,5	89,2
2,0	88,1	93,4
3,0	88,0	93,8
5,0	96,0	96,0
10,0	96,0	96,0

\* Композиция связующего: 20 % [ЛС<sub>Ca-Na</sub> + 5 % (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> + 0,5 % CuSO<sub>4</sub>] + + 80 % КФ-МТ.

Как видно из табл. 2, после 5 мин термообработки при 100 °С или 2 мин при 140 °С в связующем удерживается более 90 % введенного количества ионов Cu<sup>2+</sup>, что подтверждает участие этих ионов в структурировании связующего.

С помощью спектрометра ИР-20 были сняты ИК-спектры при следующих условиях: скорость регистрации 160 см<sup>-1</sup>/мин; масштаб 10 мм/100 см<sup>-1</sup>; интервалы записи 600...2000 см<sup>-1</sup> и 2700...3600 см<sup>-1</sup>; запрессовка с КВг.

При анализе ИК-спектров ЛС, обработанных персульфатом аммония, установлено (рис. 1); что добавка 0,5 % CuSO<sub>4</sub> приводит к заметному уменьшению интенсивности поглощения карбоксильных групп

(1720...1725 см<sup>-1</sup>), а также групп  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$  (1420 см<sup>-1</sup>). Видимо,

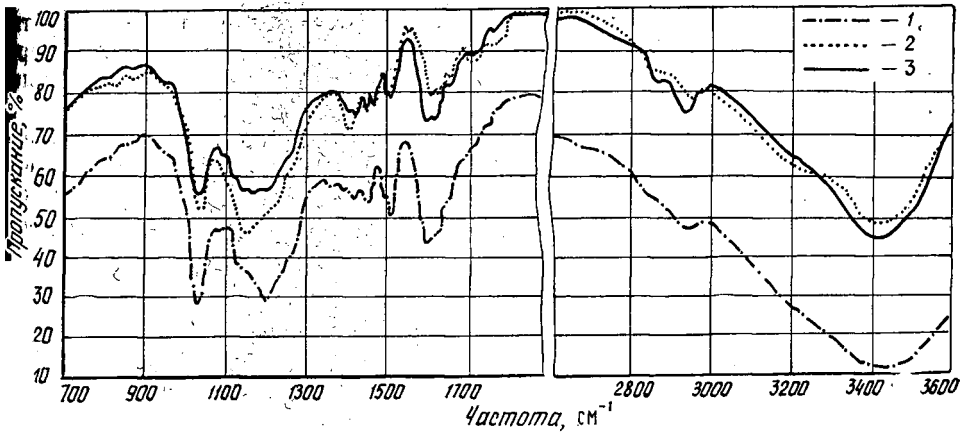
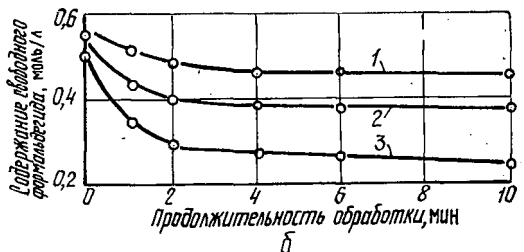
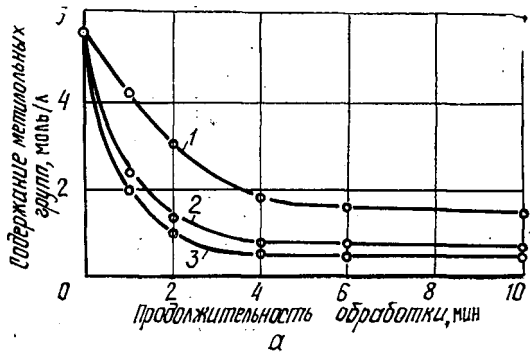


Рис. 1. ИК-спектры обработанных при температуре 105 °С в течение 10 мин лигносульфонатов: 1 — ЛС<sub>Ca-Na</sub>; 2 — ЛС<sub>Ca-Na</sub> + 5 % (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>; 3 — ЛС<sub>Ca-Na</sub> + 5, % (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> + 0,5 % CuSO<sub>4</sub>

ионы  $\text{Cu}^{2+}$  в первую очередь реагируют с карбоксильными группами ЛС. Отмечено также значительное увеличение числа метиленовых связей (2986 и 2859  $\text{cm}^{-1}$ ). Основные изменения в спектрах окисленных лигносульфонатов (ОЛС) с ионами меди и ЛС с персульфатом аммония отмечены в области 1140...1228  $\text{cm}^{-1}$ . Полоса поглощения 1221  $\text{cm}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям ОН-групп фенолов; ее интенсивность резко возрастает за счет увеличения числа фенольных гидроксидов в окисленном лигносульфонате [4, 7]. В композиции с ионами меди отмечено изменение формы и интенсивности пика поглощения в области 1221  $\text{cm}^{-1}$ , что объясняется образованием координационных связей ионов  $\text{Cu}^{2+}$  с фенольными ОН-группами. Таким образом, ионы меди способствуют структурированию ОЛС уже при температуре 100 °С.

Рис. 2. Зависимость содержания метиловых групп (а) и свободного формальдегида (б) от продолжительности обработки при температуре 105 °С и композиции связующего: 1 — КФ-МТ; 2 — 80 % КФ-МТ + 20 % [ЛС<sub>Ca-Na</sub> + 5 % (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]; 3 — 80 % КФ-МТ + 20 % [ЛС<sub>Ca-Na</sub> + 5 % (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> + 0,5 % CuSO<sub>4</sub>]



Исследования показали, что в присутствии ионов  $\text{Cu}^{2+}$  скорость отверждения совмещенного связующего с 20 % ЛС, окисленных персульфатом аммония, возрастает. Увеличивается скорость связывания метилольных групп и свободного формальдегида (рис. 2).

Были получены кинетические характеристики процесса отверждения (табл. 3). Константы скорости реакции, рассчитанные по изменению метилольных групп, при введении 0,5 %  $\text{CuSO}_4$  в связующее с содержанием 20 % ОЛС возрастают при 100 °С практически вдвое, а рассчитанные по изменению свободного формальдегида — в 6 раз.

Таблица 3

Композиция связующего	Константа скорости $K \cdot 10^2$ , л/(моль · с), рассчитанная по изменению		Энергия активации $E_a$ , кДж/моль, рассчитанная по изменению	
	$-\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_2\text{O}$	$-\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_2\text{O}$
20 % ОЛС* + 80 % КФ-МТ	0,36	0,20	31	46
20 % [ОЛС + 0,5 % $\text{CuSO}_4$ ] + 80 % КФ-МТ	0,68	1,29	23	22

\* ОЛС — ЛС<sub>Ca-Na</sub> + 5 %  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

Полученные результаты свидетельствуют о значительном увеличении степени отверждения связующего с окисленными лигносульфонатами в присутствии небольших количеств меди.

На основе разработанной композиции совмещенного связующего изготовлены ДСП с содержанием его в наружных и внутреннем слоях 15 и 12 % соответственно. Условия прессования: температура 165... 170 °С, продолжительность 0,3 мин на 1 мм, максимальное давление 2,2 МПа.

Показатели физико-механических свойств полученных ДСП представлены в табл. 4.

Таблица 4

Композиция ЛС и связующего	Концентрация ЛС в связующем (числитель) и внутреннего (знаменатель) слоев, %	Плотность плит, кг/м <sup>3</sup>	Предел прочности, МПа		Набухание, % за время, сут.		Эмиссия формальдегида по методу WK1, мг/100 г
			при статическом изгибе	при растяжении перпендикулярно поверхности	1	20	
ЛС <sub>Ca-Na</sub> + 5 % $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ + 0,5 % $\text{CuSO}_4$	15/20	760	31,7	0,62	4,5	14,6	14,3
ЛС <sub>Ca-Na</sub> + 5 % $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	15/20	755	28,1	0,60	8,6	20,1	15,0
Контроль (100 % КФ-МТ + 1 % $\text{NH}_4\text{Cl}$ )	—	750	24,8	0,58	10,6	24,3	20,4

Результаты испытаний показали, что водостойкость ДСП возрастает в 2 раза при добавке сульфата меди в ОЛС. Устойчивость этих плит к длительному воздействию воды также заметно выше, чем у контрольных образцов. ДСП с добавлением ЛС проверены дополнительно на ускоренное старение по следующему режиму [6]: вымачивание в воде при температуре 20 °С — 3 ч; замораживание при —12 °С —

1 ч; высушивание при 70 °С — 3 ч. Данные о влиянии ускоренного старения на свойства ДСП представлены в табл. 5.

Таблица 5

Композиция ЛС и связующего	Плотность плит, кг/м <sup>3</sup>	Предел прочности при статическом изгибе образцов, МПа		Остаточная прочность, %	Набухание, %, после повторяющихся циклов	
		исходных	после 3 циклов		1	3
ЛС <sub>Ca-Na</sub> + 5 % (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> + 0,5 % CuSO <sub>4</sub>	760	31,7	26,5	84,0	2,6	7,5
ЛС <sub>Ca-Na</sub> + 5 % (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	755	28,1	18,6	70,1	4,2	8,2
Контроль (100 % КФ-МТ + 1 % NH <sub>4</sub> Cl)	750	24,8	16,2	65,6	4,3	10,4

ДСП на основе разработанного связующего с добавкой солей меди после трех циклов испытаний снижают не более чем на 20 % первоначальную прочность на статический изгиб, в то время как контрольные плиты в этих условиях — на 35 %. Формоустойчивость ДСП с ЛС в 1,3—1,5 раза выше, чем контрольных образцов.

Опытно-промышленные испытания подтвердили эти выводы.

Таким образом, применение в композиции совмещенного связующего окисленных персульфатом аммония ЛС с добавкой ионов меди позволяет при сокращенном расходе карбамидоформальдегидной смолы получать водостойкие ДСП. Эти плиты, удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к плитам для полов гражданских и промышленных зданий, отличаются прочностью, устойчивостью к ускоренному старению, а также имеют меньшую токсичность.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. А. с. 1219614 СССР, МКИ С 08L 61/24. Композиция для древесностружечных плит / А. А. Эльберт, Л. П. Коврижных, В. В. Васильев и др. (СССР).— № 36641000/23—05; Заявл. 17.11.83; Опубл. 23.03.86 // Открытия. Изобретения.— 1986.— № 11. [2]. А. с. 1237433 СССР, МКИ В 27N 3/02. Способ получения древесностружечных плит / А. А. Эльберт, Л. П. Коврижных, Б. В. Рошмаков, А. П. Штембах и др. (СССР).— № 3759738/29—15; Заявл. 26.06.84; Опубл. 15.06.86 // Открытия. Изобретения.— 1986.— № 22. [3]. Браунс Ф. Э., Браунс Д. А. Химия лигнина.— М.: Лесн. пром-сть, 1964.— 864 с. [4]. Исследование замещения карбамидных смол техническими лигносульфонатами в древесностружечных плитах / Л. П. Коврижных, А. П. Штембах, И. Ф. Козловский, А. А. Эльберт // Лесн. журн.— 1987.— № 6.— С. 75—79.— (Изв. высш. учеб. заведений). [5]. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия.— М.: Мир, 1976.— 250 с. [6]. Хрулев В. М., Мартынов К. Я. Долговечность древесностружечных плит.— М.: Лесн. пром-сть, 1977.— 168 с. [7]. Эльберт А. А., Коврижных Л. П., Хотилович П. А. Использование лигносульфонатов в производстве древесностружечных плит // Лесн. журн.— 1990.— № 3.— С. 89—95.— (Изв. высш. учеб. заведений). [8]. Smith P. K., Mc Donough T. J. Transition metal ion catalysis of the reaction of a residual lignin-related compound with alkaline hydrogen peroxide // Svensk papperstidning.— 1985.— N 12.— С. 106—112.

Поступила 6 мая 1991 г.

УДК 676.017

## ВЛИЯНИЕ СИНУСОИДАЛЬНЫХ СДВИГОВЫХ НАПРЯЖЕНИЙ НА СТРУКТУРУ БУМАГИ

Т. П. ГРУЗДЕВА, Б. П. ЕРЫХОВ, А. Н. НАУМОВ

Ленинградская лесотехническая академия

Как было показано ранее [2], на установке типа УРОМС [3] можно не только измерять вязкоупругие характеристики целлюлозно-бумажных материалов, но и изменять их структуру, увеличивая сдвиговое воздействие на образец.

Если в предыдущей разработке [1] эффективность сдвигового воздействия варьировали изменением либо расстояния между возбуждающей катушкой и коромыслом, либо синусоидального напряжения, подаваемого на нее, то в предлагаемой работе уже учитывали конкретные значения сдвиговых напряжений на внутреннем контуре радиуса активного захвата в установке УРОМС.

Максимальное касательное напряжение на границе контура определится по формуле [1, формула (2, 51)]

$$\tau_0 = \frac{2G\theta_0}{1 - a^2/b^2}, \quad (1)$$

где  $G$  — модуль сдвига образца;  
 $\theta_0$  — амплитуда гармонической деформации внутреннего контура образца;  
 $a$  — внутренний (малый) радиус кольцевого образца;  
 $b$  — радиус неподвижного захвата.

Значение  $\theta_0$  можно вычислить через амплитуду колебаний  $A$  любой произвольной точки коромысла и расстояние  $r$  от этой точки до оси вращения коромысла:

$$\theta_0 = A/r, \quad (2)$$

где  $A$  и  $r$  можно найти методом «песчинки».

Суть его заключается в следующем. Пусть пластина 1 расположена горизонтально, совершает колебательное движение относительно фиксированной горизонтальной оси вращения, проходящей через точку  $O$  (рис. 1). Если на эту пластину поместить песчинку 2 на расстоянии  $r$  от оси, то при определенных значениях частоты и амплитуды колебаний она начнет отрываться от пластины. Это означает равенство веса песчинки и силы инерции:

$$mg = 4\pi^2 v^2 Am, \quad (3)$$

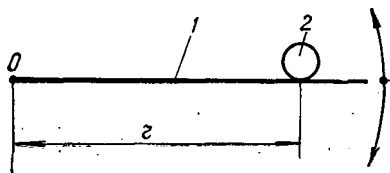


Рис. 1. Схема расположения песчинки на горизонтальной колеблющейся пластине