

2. Обливин А.Н., Долгинцев А.Э. Проницаемость древесностружечного пакета. - Лесной журнал, 1976, № 2.

УДК 674-41.02

И.И.Гапон, Г.М.Дмитриев, А.П.Шишкина, А.А.Эльберт
(Ленинградская лесотехническая академия)
М.Н.Раскин, А.М.Казарновский
(Научно-производственное объединение гидролизной промышленности)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА В ПРОИЗВОДСТВЕ ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ СУХИМ СПОСОБОМ

Полное использование древесины и древесных отходов - одна из актуальных задач настоящего времени. До сих пор требует разрешения проблема использования гидролизного лигнина (ГЛ), около 1 млн. т которого ежегодно вывозится в отвалы. Были попытки использовать лигнин в производстве древесноволокнистых плит мокрым способом [1]. Однако из-за замедления процесса отлива и концентрирования лигнина в сточных водах этот способ утилизации распространения не получил. Имеется много литературных данных по получению пластиков с использованием ГЛ. Однако изделия с ГЛ имеют сравнительно низкое качество, а вопрос использования лигнина до сих пор не решен [2, 3, 4]. Нами было проведено исследование свойств древесноволокнистых плит, изготовленных с частичной заменой древесного волокна гидролизным лигнином. Плиты были изготовлены сухим способом с использованием связующих. Поскольку добавление ГЛ снижает физико-механические свойства, волокно смешивали с лигнином в барабанном смесителе периодического дей-

ствия. Сюда же из пистолета-распылителя вводили смолу. Ковер размером 200x200 мм формовали на лабораторной формующей машине и прессовали в горячем прессе при 210°C в течение 3 мин. Удельное давление прессования - 50 МПа.

На основании литературных данных следовало полагать, что в условиях горячей переработки материала, применяемой при изготовлении плит, ГЛ может взаимодействовать с конденсационными смолами.

В опытах использовали смолы, традиционные для деревообрабатывающей промышленности - фенолоформальдегидную смолу марки СФЖ3014 (ФФС) и карбамидную М-19-62. ГЛ был получен на Ленинградском гидролизном заводе, неотмытый от серной кислоты, и высушен на воздухе до влажности 10 %.

В задачу исследования входило определение допустимого количества ГЛ, оптимального количества связующего, выбор типа смолы и определение влияния ГЛ на отверждение смол. Были изготовлены плиты с заменой 10, 20, 30 и 40 % древесного волокна ГЛ. Количество смолы варьировалось от 0 до 7 %. В процессе изготовления плит было выявлено, что при замене 40 % волокна лигнином наблюдается резкое увеличение потерь при формировании ковра.

Сравнение результатов физико-механических испытаний плит без связующего показало, что при введении ГЛ в количестве 10 % прочность плит с кислым лигнином на 10 % выше прочности плит с нейтральным. При увеличении количества ГЛ в композиции плиты до 20 % разница в прочности сглаживается и, начиная 30 % содержания лигнина, прочность плит с отмытым лигнином на 3 - 4 % выше, чем с кислым, что связано с превышением оптимума содержания серной кислоты в плите.

Результаты механических испытаний плит с кислым лигнином и связующими представлены на рис. 1. Из рис. 1 следует, что с увеличением количества ГЛ в композиции плиты прочность плит падает. Введение связующего частично компенсирует падение прочности. Показатели прочности плит с карбамидной смолой и отвердителем несколько выше, чем с фенолоформальдегидной. Судя по полученным данным, ГЛ можно использовать для замены волокна в количестве не более 20 % в сочетании с 1 - 3 % связующего.

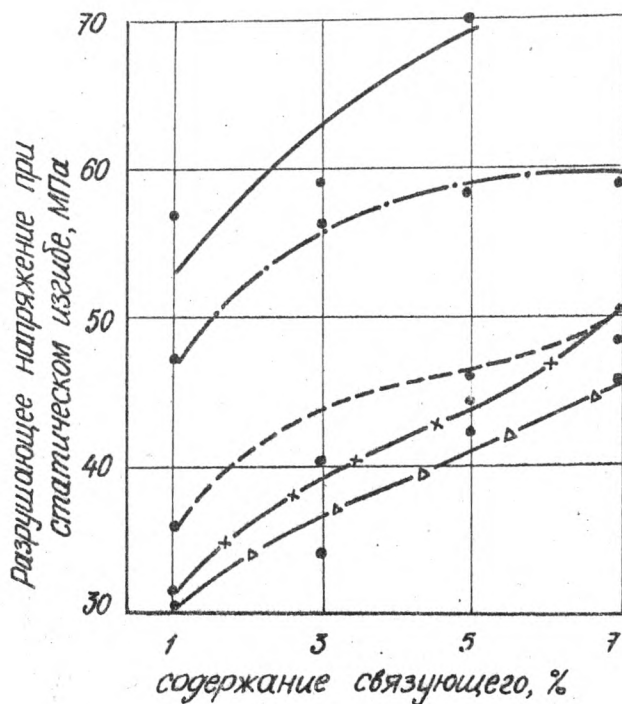


Рис. 1. Результаты физико-механических испытаний плит с различным количеством ГЛ и ФФС:

- ГЛ - 0;
- ГЛ - 10 %;
- - - - ГЛ - 20 %;
- x-x-x- ГЛ - 30 %;
- Δ-Δ-Δ- ГЛ - 40 % от веса плиты

Хотя ГЛ способствует снижению водопоглощения и набухания, плиты без добавления гидрофобизатора не удовлетворяют требованиям ГОСТ по этим показателям.

Для выяснения причин более низкой прочности плит с ФФС по сравнению с карбамидной, исследовали процесс взаимодействия компонентов плиты в период прессования. Определяли изме-

нение метилольных групп в смолах при отверждении в композициях с лигнином, определяли выход экстрактивных веществ и снимали термомеханические кривые, характеризующие изменения в структуре полимеров, измеримые деформацией образца при нагревании и заданной нагрузке.

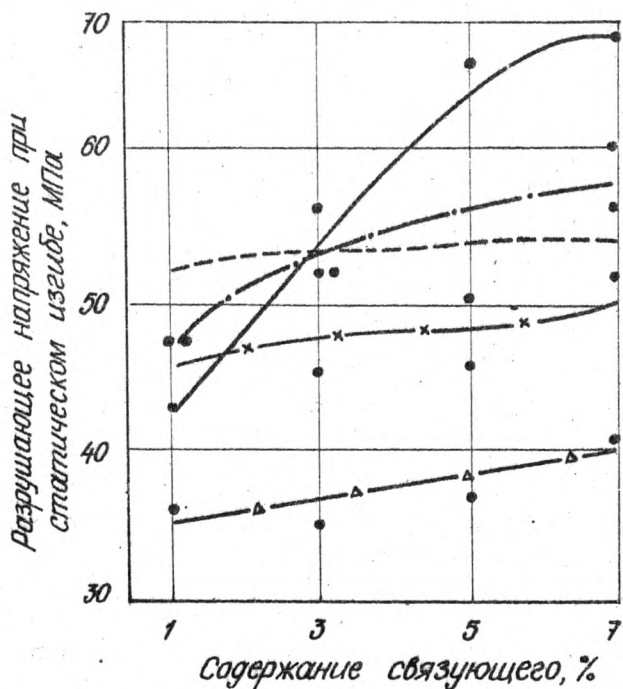


Рис. 2. Результаты физико-механических испытаний плит с различным количеством ГЛ и карбамидной смолы без отвердителя:

- ГЛ - 0;
- ГЛ - 10 %;
- - - - - ГЛ - 20 %;
- x-x-x-x-x- ГЛ - 30 %;
- Δ-Δ-Δ-Δ-Δ- ГЛ - 40 % от веса плиты

Электронный архив УГЛТУ

Как следует из рис. 2 для кривой смола-волокно характерно резкое падение количества метилольных групп в интервале температуры 110–120 °С, что можно связать как с процессом отверждения смолы, так и взаимодействием ее с волокном. При прессовании кислого ГЛ со смолой наблюдается падение метилольных групп уже при комнатной температуре, по мере удаления серной кислоты из лигнина течение кривых падения метилольных групп приближается к течению кривой смола-асбест, что свидетельствует о каталитическом действии серной кислоты на отверждение смолы и об отсутствии связывания смолы с лигнином.

В табл. 1 представлены данные изменения метилольных групп в процессе отверждения ФФС в зависимости от температуры, которые показывают, что гидролизный лигнин не оказывает существенного влияния на процесс конденсации ФФС.

Таблица 1

Изменение количества метилольных групп

Состав композиции, в. ч.	Температура прессования, °С	Содержание свободного фенола, %	Содержание свободного формальдегида, %	Содержание метилольных групп, %
ГЛ-4, ФФС-1	110	0,7	0,15	5,3
ГЛ-4, ФФС-1	160	0,5	0,12	4,4
ГЛ-4, ФФС-1	210	0,4	0,07	3,0
Асбест-4, ФФС-1	110	0,6	0,18	4,5
Асбест-4, ФФС-1	160	0,4	0,14	3,8
Асбест-4, ФФС-1	210	0,3	0,09	2,0

На основании данных, приведенных на рис. 2 и в табл. 1 можно заключить, что гидролизный лигнин не взаимодействует с конденсационными смолами по метилольным группам.

Электронный архив УГЛТУ

Однако определение количества экстрактивных в таблетках ГЛ-ФФС, отпрессованных при разных температурах (табл. 2) показало, что ГЛ при температуре 110 °С связывается с ФФС.

Таблица 2

Зависимость выхода экстрактивных веществ
от состава прессуемых композиций

Состав композиции, в.ч.	Температура прессования, °С	Количество экстрактивных по отношению к весу запрессовки, %	
		найденное экспериментально	расчетное по весовым соотношениям
ГЛ-5	110	17,8	14,9
ГЛ-4, ФФС-1		9,6	
Асбест-4, ФФС-1		0,7	

Это доказывается разницей в количестве экстракта, полученного для препарата состава 80 % ГЛ и 20 % ФФС и рассчитанного по количеству экстрактивных, найденному для каждого из компонентов после прессования. Дополнительные сведения о взаимодействии ГЛ с ФФС представляют термо-механические кривые (ТМК), приведенные на рис. 3. Ход кривых деформации, полученных для ГЛ и для ФФС в смеси с асбестом, отличается от хода кривых для ФФС-ГЛ реаким перегибом последней при t 110 °С, свидетельствующем о расширении препарата. Такая же картина представляется и на кривой деформации сульфатный лигнин - ФФС; сравнительно незначительное последующее сжатие с превышением толщины образца сверх достигнутой при температуре 200°С говорит об образовании пористой структуры. Последняя может быть как следствием выделения продуктов разложения ГЛ под действием щелочи, содержащейся в смоле, так и выделением летучих продуктов взаимодействия ГЛ с ФФС. Можно предположить, что выделение конден-

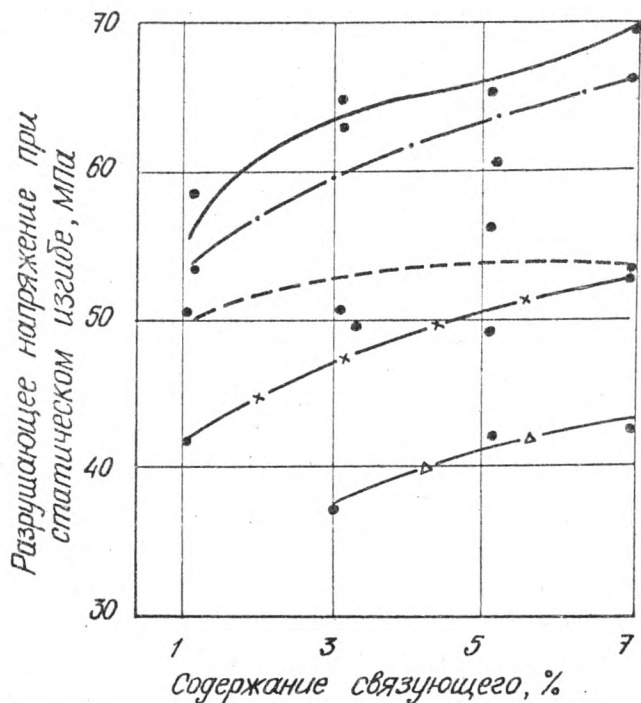


Рис. 3. Результаты физико-механических испытаний с различным количеством ГЛ и карбамидной смолы с отвердителем:

- ГЛ - 0;
- · - · - · - · - ГЛ - 10 %;
- - - - - ГЛ - 20 %;
- x-x-x-x-x-x-x- ГЛ - 30 %;
- Δ-Δ-Δ-Δ-Δ-Δ- ГЛ - 40 % от веса плиты.

сационной воды из смолы протекало в период спекания ГЛ, что имело следствием возникновение пор. Для суждения о течении процесса необходимы дальнейшие исследования.

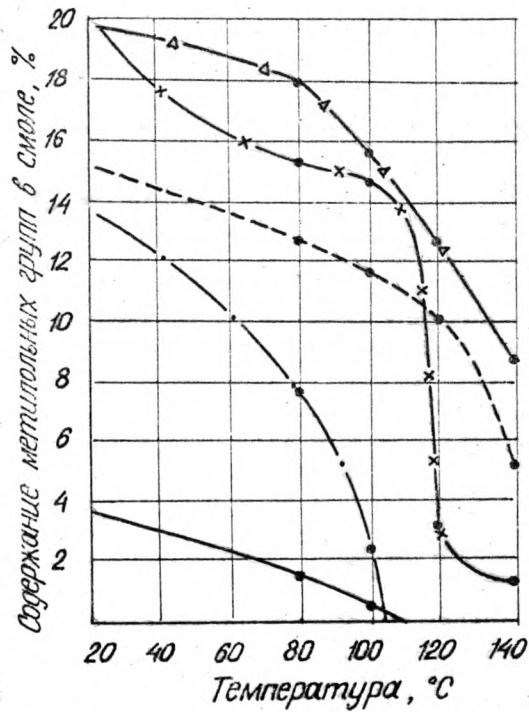


Рис. 4. Изменение количества метилольных групп в карбамидной смоле при нагревании в зависимости от состава композиции:

- смола-кислый ГЛ (рН-2,2);
- - - - - смола-ГЛ отмытый до рН-5,2;
- · - · - смола-ГЛ отмытый до рН-2,4;
- x-x-x-x-x-x-x- смола-древесное волокно;
- Δ-Δ-Δ-Δ-Δ-Δ-Δ-Δ- смола-асбест

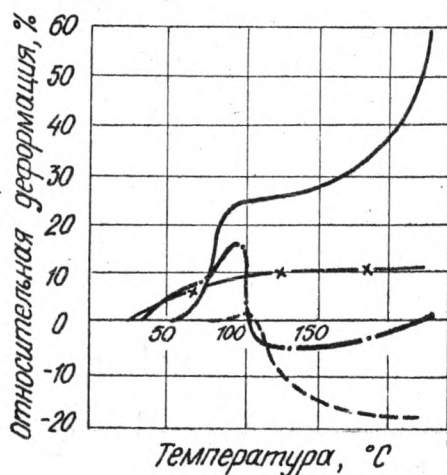


Рис. 5. Термомеханические кривые ГЛ и ФФС:

- ГЛ;
- ГЛ и ФФС 1:1;
- - - - - сульфатный лигнин и ФФС 1:1;
- x-x-x-x-x- асбест и ФФС 1:1

ВЫВОДЫ

1. ГЛ в сочетании с конденсационными смолами может быть использован как заменитель древесного волокна при изготовлении древесноволокнистых плит сухим способом.

2. Оптимальным количеством лигнина следует считать 20 %, связующего - 1 - 3 %.

3. Отверждение карбамидной смолы ускоряется кислым ГЛ.

4. Прочность плит с ГЛ и карбамидной смолой на 10 % выше, чем с ФФС, возможно из-за высокого содержания едкого натрия в последней.

На основании данных изменения экстрактивных веществ и течения термомеханических кривых следует полагать взаимодей-

ствии ГЛ с конденсационными смолами, однако предположение о взаимодействии ГЛ со смолами по метилольным группам не подтвердилось.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сухановский С.И., Журавлева Р.М., Чудаков М.И., Яковенко А.З. Получение лигноволоконистых плит. — В кн.: Труды ВНИИГС. — М., 1956, вып. 5.
2. Минин А.Н. Влияние основных технологических параметров на свойства плит из гидролизованного лигнина. — Гидролизная и лесомеханическая промышленность, 1964, № 7.
3. А.с. 379406 [СССР]. Масса для изготовления изделий для настила полов./Арбузов В.В., Чуйко А.В. — Заявл. 07.04.71. № 1645493 (29-33). Оpubл. 20.04.73. — В кн.: Открытий. Изобретения. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1973, № 20.
4. А.с. 376419 [СССР]. Способ получения пресс-массы из гидролизованного лигнина./Арбузов В.В. — Заявл. 17.08.71 № 1693061 (23-5). Оpubл. 03.02.73. — В кн.: Открытия. Изобретения. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1973, № 17.