

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА И КАРБАМИДНОЙ СМОЛЫ

Проблема утилизации отходов различных отраслей промышленности является актуальной в настоящее время. В гидролизной промышленности не находит рационального применения свыше 1 млн. т в год гидролизного лигнина. Его вывозят в отвалы, загрязняя обширные территории.

Одним из возможных способов крупнотоннажной утилизации гидролизного лигнина является применение его для производства теплоизоляционных материалов и плит [1...3]. Для придания этим материалам хороших физико-механических свойств необходимо применение различных связующих. В производстве плит и теплоизоляционных материалов нашли широкое применение карбамидные смолы, в частности смола КС-68М [4, 5].

Для изучения взаимодействия гидролизного лигнина и смолы были использованы различные физико-химические методы анализа: термический анализ; ИК-спектроскопия; проанализировано изменение количества экстрактивных веществ и времени отверждения модельной композиции лигнина и смолы в отношении 1:1.

На рис. 1 приведены термомеханические кривые для гидролизного лигнина и его смеси с карбамидной смолой, а также для смеси асбеста с карбамидной смолой. Характер термомеханических кривых для гидролизного лигнина и его смеси со смолой и смеси смолы с асбестом различен. Кривая, описывающая смесь гидролизного лигнина и смолы, имеет перегиб при температуре 80...90 °С, свидетельствующий о резком увеличении объема препарата, который является следствием выделения летучих продуктов, сопутствующих процессу взаимодействия гидролизного лигнина и смолы. Отсутствие аналогичного расширения на кри-

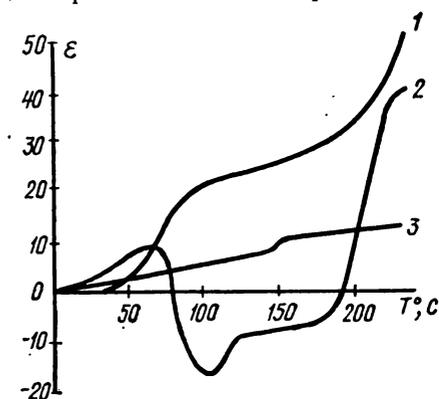


Рис. 1. Термомеханические кривые препаратов:

1 — гидролизный лигнин; 2 — КС-68М+гидролизный лигнин; 3 — КС-68М+асбест

вой смеси смолы и асбеста свидетельствует о том, что выделение паров конденсации не приводит к подобному расширению образца. Изгиб кривой, по-видимому, связан с выделением летучих продуктов, которые вспенивают смолу, находящуюся в процессе отверждения. Сопоставляя ход кривых, можно установить, что летучие продукты выделяются до начала расширения вследствие повышения температуры.

Спектральные характеристики (рис. 2) гидролизного лигнина и карбамидной смолы имеют много общих полос пропускания, поэтому идентифицировать изменения, протекающие в гид-

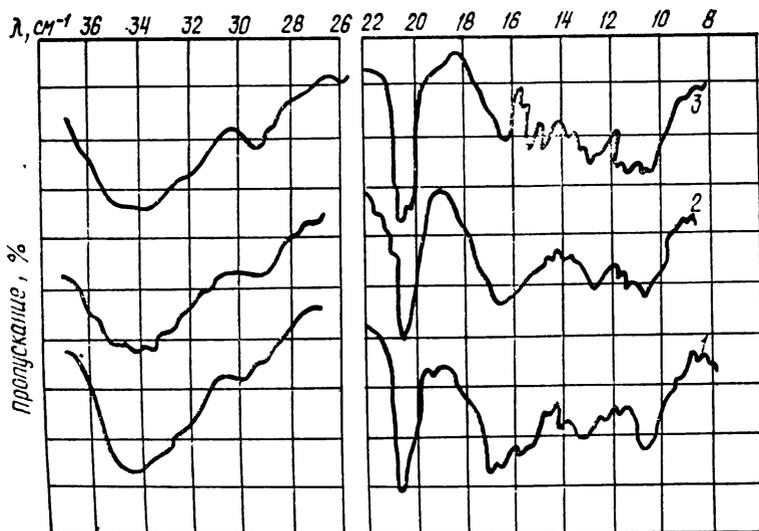


Рис. 2. ИК-спектры препаратов:

1 — КС-68М; 2 — гидролизный лигнин+КС-68М; 3 — гидролизный лигнин

ролизном лигнине или смоле КС-68М при их совместном нагревании, сложно.

Для смолы КС-68М и гидролизного лигнина характерна четкая полоса пропускания гидроксидов, включенных в водородную связь. При совместном их нагревании эта полоса размывается и в области 1020...1040 см⁻¹ исчезает четкая полоса первичных ОН-групп, характерных для карбамидной смолы, принимая форму полосы поглощения гидролизного лигнина.

В области 1100...1400 см⁻¹ много сходных полос поглощения, которые незначительно изменяются при совместном нагревании смолы и лигнина. Это свидетельствует о том, что при температуре прессования материалов функциональные группы лигнина и смолы участвуют в реакциях взаимодействия друг с другом с образованием новых продуктов.

Одни из наиболее реакционноспособных групп в карбамидных смолах — метилольные [4]. Для изучения изменения коли-

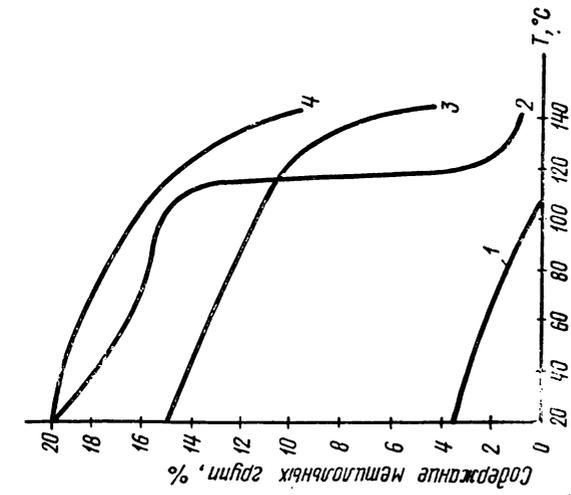


Рис. 3. Изменение метилольных групп в процессе отверждения:
 1 — КС-68М + исходный гидролизный лигнин;
 2 — КС-68М + древесное волокно; 3 — КС-68М + 4-метилольный гидролизный лигнин; 4 — КС-68М + асбест.

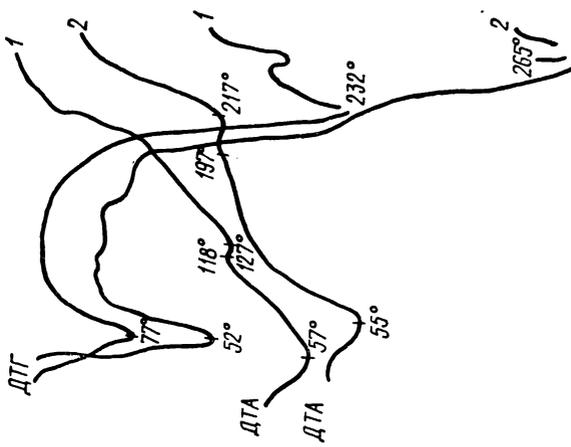


Рис. 4. Дериватограммы гидролизного лигнина и его смеси со смолой

чества метилольных групп при взаимодействии смолы с гидролизным лигнином были подготовлены модельные смеси.

1. Смола + исходный гидролизный лигнин.
2. Смола + древесное волокно.
3. Смола + отмытый гидролизный лигнин.
4. Смола + асбест.

Смесь 1 отверждается при комнатной температуре за одни сутки, что объясняется активизирующим действием содержащейся в лигнине серной кислоты. Анализ кривой 1 (рис. 3) показывает, что метилольные группы исчезают уже при температуре 105...110 °С. Кривая 2 по своему характеру резко отличается от остальных, что говорит о взаимодействии функциональных групп древесного волокна и метилольных групп смолы.

Для того, чтобы проследить взаимодействие функциональных групп лигнина с метилольными, сравним кривые 3 и 4. Из экспериментальных данных следует, что их ход аналогичен. Снижение числа метилольных групп можно объяснить влиянием остатков серной кислоты в отмытом гидролизном лигнине.

Значительный интерес представляет анализ дериватограмм гидролизного лигнина и модельной смеси гидролизного лигнина и смолы КС-68М. Из анализа дериватограмм (рис. 4) следует, что прибавление карбамидной смолы сдвигает первый эндотермический пик в область 55 °С. Второй эндотермический пик из области 110...130 °С для гидролизного лигнина переходит в область температуры прессования материалов для смеси со смолой. Для анализируемых образцов была рассчитана суммарная энергия активации в зависимости от состава [6, 7].

Состав образца	Суммарная энергия активации, ккал/моль
Гидролизный лигнин	41,27
Гидролизный лигнин+карбамидная смола (1:1)	25,71

Значительное уменьшение энергии активации и сдвиг второго эндотермического пика в область температур 200...217 °С указывает на образование нового соединения с низкими физико-химическими показателями.

Анализируя изменение количества экстрактивных веществ, можно сделать вывод, что при термообработке идут процессы взаимодействия между смолой и гидролизным лигнином.

Состав композиции	Температура термообработки, °С		
	110	160	210
Гидролизный лигнин	17,45	11,96	9,35
Гидролизный лигнин+смола КС-68М	9,65	6,05	5,52

Изучение изменения времени отверждения композиции в зависимости от введения гидролизного лигнина показывает, что оно резко сокращается.

Состав композиции	Время отверждения композиции, с, при температуре термообработки, °С		
	110...115	150...160	200...210
КС-68М	2520	375	190
КС-68М+гидролизный лигнин (1:1)	180	170	120

Вывод о причинах снижения времени отверждения композиции сделать трудно, так как остатки серной кислоты, содержащиеся в гидролизном лигнине, могут служить причиной снижения времени отверждения композиции.

Выводы

1. Проведено изучение взаимодействия гидролизного лигнина с карбамидной смолой.
2. Показано, что гидролизный лигнин взаимодействует с карбамидной смолой с образованием малоустойчивых связей.
3. Для получения более устойчивых связей необходимо разработать экономически целесообразные методы модификации смолы или гидролизного лигнина.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. с. 590310 [СССР]. Сырьевая смесь для приготовления теплоизоляционных изделий/**В. М. Наумович, А. Г. Ефремов, В. Н. Каплун** и др.— Публ. в. Б. И., 1978, № 4.
2. Получение лигноволоконистых плит/**Сухановский С. И., Журавлева Р. М., Чудаков М. И., Яковенко А. З.**: Труды ВНИИГС.— Л., 1956, т. V.
3. **Чудаков М. И.** Промышленное использование лигнина.— М., 1972.
4. **Доронин Ю. Г., Свиткина М. М., Мирошниченко С. Н.** Синтетические смолы в деревообработке.— Л., 1979.
5. **Тиме Н. С.** Теоретические исследования и технология получения ДВП сухого способа с использованием связующих на основе мочевиноформальдегидных олигомеров: Дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук.— Л., 1975 (Ленинградская лесотехническая академия).
6. **Уэндландт У.** Термические методы анализа.— М., 1978.
7. **Злочевская Р. И., Злочевский С. И., Куприна Т. А.** Исследование термической дегидратации катнон-замещенных образцов ментморановой глины.— В кн.: Связанная вода в дисперсных системах.— М., 1975. (Межвуз. сб., вып. 2).



УДК 674.047.601.5

В. Н. ЗАКАТИН (ПМО «Невская Дубровка»)
Н. В. ЛИПЦЕВ (Ленинградская лесотехническая академия им. С. М. Кирова)

О ВЛИЯНИИ ПАРАМЕТРОВ СУШКИ НА ВОДОПОГЛОЩЕНИЕ МЯГКИХ ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ С РЕЗОРЦИНОМ

В предыдущих сообщениях [1, 2] были изложены результаты исследований влияния добавок резорцина на физико-механические показатели мягких древесноволокнистых плит. Было ус-