

УДК 674.817-41

А.А. Багаев, Н.В. Лабоха,
Г.И. Царев
(Ленинградская лесотехническая
академия)

МОДИФИКАЦИЯ ТАЛЛОВОГО ПЕКА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ВОДОСТОЙКОСТИ ДВП

Исследована возможность получения эпоксидных соединений на основе таллового пека. Изучен механизм взаимодействия эпихлоргидрина с компонентами таллового пека. Полученный ЭТП по значению эпоксидного числа находится на уровне промышленных низкомолекулярных эпоксидных смол. Показано, что применение ЭТП позволяет получить древесноволокнистые плиты с повышенной водостойкостью.

Одним из серьезных недостатков, препятствующих широкому использованию древесноволокнистых плит (ДВП) в строительстве, является их ограниченная устойчивость к атмосферным воздействиям. При увеличении содержания влаги в плите на 1% линейная деформация на каждые 3,5 м плиты составит $1,2 \cdot 10^{-3}$ м [1]. Это вызывает ухудшение эксплуатационных свойств и эстетического вида плит, поэтому разработка методов повышения водостойкости и прочности ДВП на базе традиционной технологии их изготовления мокрым способом является актуальной задачей, которой в настоящее время уделяется большое внимание.

В ЛТА им. С.М. Кирова разработан [2] способ повышения водостойкости ДВП, заключающийся в пропитке их талловым пеком (ТП). Одна из проблем применения ТП состоит в недостаточно полном использовании имеющихся функциональных групп при взаимодействии с компонентами древесины. Следовательно, какую-то часть нереализованных функциональных групп необходимо заменить на более реакционноспособную. Одним из таких способов может быть применение эпоксисоединений в качестве пропиточного состава для ДВП.

Задачами настоящего исследования являются синтез эпоксидированных продуктов на основе таллового пека и использование их для получения водостойких ДВП.

Электронный архив УГЛТУ

В качестве сырья для получения эпоксицированного таллового пека (ЭТП) использовали талловый пек от варки сульфатной целлюлозы Котласского ЦБК. Талловый пек содержал в своем составе 35% неомыляемых веществ, 23% окисленных и 42% омыляемых. Кислотное число составляло 65 мг КОН/г, число омыления – 80 мг КОН/г.

Образцы древесноволокнистых плит были взяты в цехе ДВП ПМО "Невская Дубровка". Породный состав исходного сырья, %: хвойные породы – 50, лиственные – 50. Плиты изготавливались без добавления гидрофобизирующих и упрочняющих добавок и без термообработки.

Синтез ЭТП осуществляли по известной методике [3] на основе таллового пека Котласского ЦБК и эпихлоргидрина. Эпоксицидное число определяли по [4]. Плотность ЭТП определяли на весах Вестфал-Мора, вязкость – по вискозиметру Пинкевича с диаметром капилляра 1,47 мм. Кислотные числа определяли по стандартной методике [5]. ИК-спектры исследуемых продуктов снимали на спектрофотометре "Specord" в жидком слое. Толщина кюветы 0,196 мм. В качестве растворителя использовали хлороформ. УФ-спектры снимали на спектрофотометре "UV Specord" в этаноле в диапазоне 190...360 нм. Тонкослойную хроматографию (ТСХ) проводили на пластинках "Silufol UV-254" размером 200x200 мм. Элюирующая смесь – пентан:эфир:ледяная уксусная кислота – в соотношении 100:10:0,1. Разделение ТП на омыляемые и неомыляемые компоненты осуществляли по [5], разделение омыляемых веществ на окисленные и неокисленные компоненты проводили по [6]. Экстракцию измельченной ДВП проводили в аппарате Сокслета в течение 20 ч хлороформом.

Нанесение ЭТП на ДВП проводили методом намазки на предварительно нагретые до 105°C плиты. Термообработку проводили в лабораторной закалочной камере в температурном диапазоне 137...183°C в течение 2,0...5,0 ч. Физико-механические показатели ДВП определяли по ГОСТ 4598-87.

Основываясь на литературных данных, можно назвать соединения, входящие в состав таллового пека; способные вступать в реакцию с эпихлоргидрином с образованием эпоксицидных групп. Это, в первую очередь, жирные кислоты, смола чье

Электронный архив УГЛТУ

кислоты, продукты их полимеризации, окисленные вещества и, возможно, некоторые компоненты неомыляемой фракции.

ЭТП, полученный в результате синтеза, имеет кислотное число 3...4 мг КОН/г. Эпоксидное число составляет 5...7%, что находится на уровне промышленных низкомолекулярных эпоксидных смол. По внешнему виду – темноокрашенная, вязкая, не имеющая неприятного запаха жидкость. В процессе синтеза кислотное число таллового пека значительно снижается (с 65 до 3 мг КОН/г). Можно предположить, что оно снижается в результате образования эпоксигрупп по карбоксильным группам жирных кислот.

В ИК-спектрах эпоксидированных продуктов появились полосы поглощения в области 3050 см^{-1} , принадлежащие валентным колебаниям С–О–С, а также в области 1230 см^{-1} , принадлежащие валентным колебаниям –СН в эпоксигруппе [7, 8]. Кроме того, заметно смещение полосы поглощения в области $1710\text{...}1720\text{ см}^{-1}$, которая соответствует карбонильным и карбоксильным группам.

Для промышленного применения ЭТП в качестве пропиточного состава для ДВП необходимо знать физические характеристики продуктов. С этой целью были определены плотность (кг/м^3) и кинематическая вязкость ($\text{м}^2/\text{с}$) ЭТП как функция температуры. Плотность ЭТП зависит от температуры по уравнению $\rho = 1020 - 0,267 T$, кинематическая вязкость $\nu = 843047 \cdot T^{-4,68}$. Коэффициент линейной корреляции равен 0,9994 для двух уравнений.

Для выяснения механизма взаимодействия эпихлоргидрина с компонентами таллового пека было проведено разделение таллового пека на основные компоненты: неомыляемые, окисленные, омыляемые вещества. Полученные компоненты ТП были синтезированы с эпихлоргидрином.

Характеристика основных компонентов таллового пека

| | Вещества | | |
|------------------------------|----------------|-----------------|------------------|
| | омыляе- мые | окислен- ные | неомыляе- мые |
| Содержание в ТП, % | 42 | 23 | 35 |
| Кислотное число, мг КОН/г: | | | |
| до обработки | 173 | 193 | - |
| после эпоксидирования | 27,2 | 35,1 | - |
| Эпоксидное число, % | 6,7 | 7,4 | 2,3 |

Наибольшее количество эпоксигрупп содержится в эпоксицированных омыляемых и окисленных веществах. В обработанных неомыляемых веществах их практически в три раза меньше. Значительно снижается кислотное число эпоксицированных окисленных и омыляемых веществ, что позволяет предположить, что реакция эпоксицирования протекает по карбоксильной группе жирных и смоляных кислот.

На ИК-спектрах эпоксицированных продуктов заметно появление полос поглощения в областях 1230 и 3050 см^{-1} , характерных для эпоксигрупп (рис. 1).

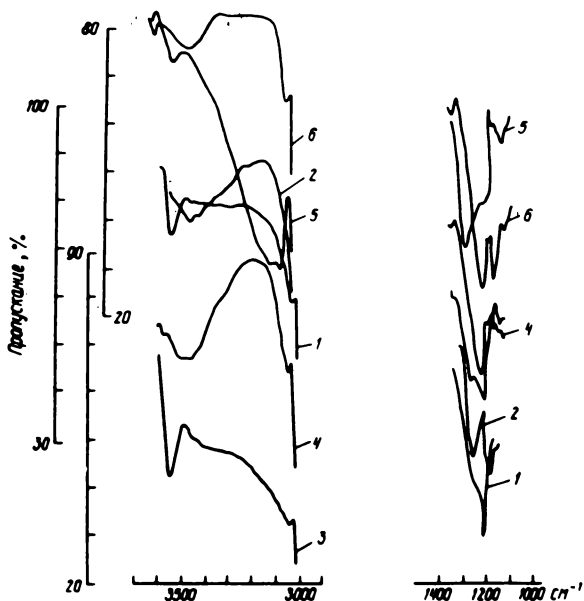


Рис. 1. Инфракрасные спектры эпоксицированного таллового пека и его компонентов:

1 - исходный ТП; 2 - ЭТП; 3 - окисленные вещества ТП; 4 - эпоксицированные окисленные вещества ТП; 5 - омыляемые вещества ТП; 6 - эпоксицированные омыляемые вещества ТП

Для доказательства протекания реакции эпексидирования была проведена тонкослойная хроматография исходных и эпексидированных компонентов ТП. На ТСХ (рис. 2) отчетливо видны отличия в исходных и эпексидированных продуктах. Так, пятна с R_f 0,23, соответствующие жирным и смоляным кислотам, присутствующие на хроматограммах исходных омыляемых и окисленных веществ, практически отсутствуют на хроматограммах эпексидированных веществ. Вместо них появилось пятно с R_f 0,55. Это является подтверждением того, что окисленные и омыляемые вещества вступают в реакцию эпексидирования с эпихлоргидрином.

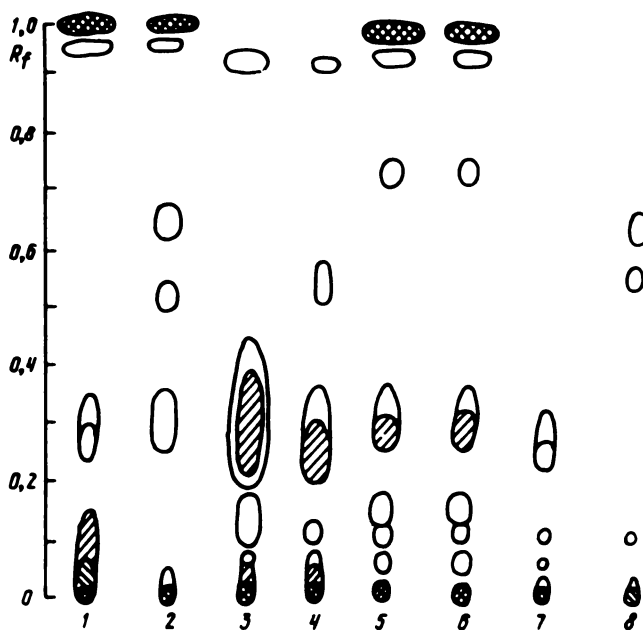


Рис. 2. ТСХ таллового пека и его эпексидированных компонентов:

1 - исходный ТП; 2 - ЭТП; 3 - омыляемые вещества ТП; 4 - эпексидированные омыляемые вещества ТП; 5 - неомыляемые вещества ТП; 6 - эпексидированные неомыляемые вещества ТП; 7 - окисленные вещества ТП; 8 - эпексидированные окисленные вещества ТП

ИК-спектры, ИСХ исходных и эпоксицированных неомыляемых веществ таллового пека практически остаются без изменений.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что в реакцию эпоксицирования вступают функциональные группы омыляемых и окисленных веществ таллового пека. Соединения, входящие в состав неомыляемой части пека, практически не эпоксицируются. Поскольку омыляемые и окисленные вещества ТП содержат в своем составе преимущественно высшие жирные кислоты, смоляные кислоты, продукты их полимеризации, то полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о том, что ответственность за образование эпоксицированных групп несут карбоксильные и, возможно, гидроксильные функциональные группы, присутствующие в ТП.

При применении ЭТП в производстве ДВП представляет интерес механизм взаимодействия эпоксицированных продуктов с компонентами древесного волокна. Исходили из того, что эпоксицированные компоненты ТП будут взаимодействовать с компонентами древесного волокна с образованием сложноэфирных, и, возможно, каких-либо других связей.

Для выяснения этого вопроса был проведен следующий эксперимент. Образцы ДВП были обработаны ТП и ЭТП. После термообработки образцы ДВП были измельчены и подвергнуты исчерпывающей экстракции хлороформом для извлечения веществ, не вступавших в реакцию с компонентами древесного волокна. Проксерагированные опилки омылили 10%-ным водным раствором КОН для разрушения связей между волокном и компонентами пропиточной смеси, вступившими в реакцию с волокном, после чего подкисленный фильтрат обрабатывали эфиром для извлечения этих компонентов.

Получены следующие результаты: для ДВП, обработанных 10% ТП, количество веществ, экстрагируемых хлороформом, составило 84%; веществ, связанных с компонентами древесины, - 14%. Для ДВП, обработанных ЭТП в количестве 8%, те же показатели составили 70 и 28% соответственно. Потери равны 2% для обоих опытов.

Как видно из экспериментальных данных, при обработке ДВП ЭТП количество веществ, вступивших в реакцию с во-

локном, в два раза больше, чем при обработке ТП. Следовательно, ЭТП более реакционноспособен и может образовывать большее количество химических связей с компонентами древесного волокна, что, безусловно, должно сказаться на эксплуатационных свойствах плит.

Для проверки этого предположения ДВП промышленного изготовления пропитывали ЭТП. Расход ЭТП – 6%. Проводили длительное испытание плит в воде на водопоглощение и набухание по толщине. Результаты испытаний приведены на рис. 3. Водостойкость плит, пропитанных ЭТП, значительно выше водостойкости контрольных образцов и пропитанных талловым пеком. При этом предел прочности при статическом изгибе для таких плит в среднем составил 66 МПа.

Улучшение водостойкости плит с ЭТП можно объяснить химическим взаимодействием эпоксидных групп ЭТП с компонентами древесного волокна.

Поскольку полученные древесноволокнистые плиты обладают повышенной водостойкостью и прочностью, они могут быть рекомендованы к применению в наружных конструкциях стандартного домостроения.

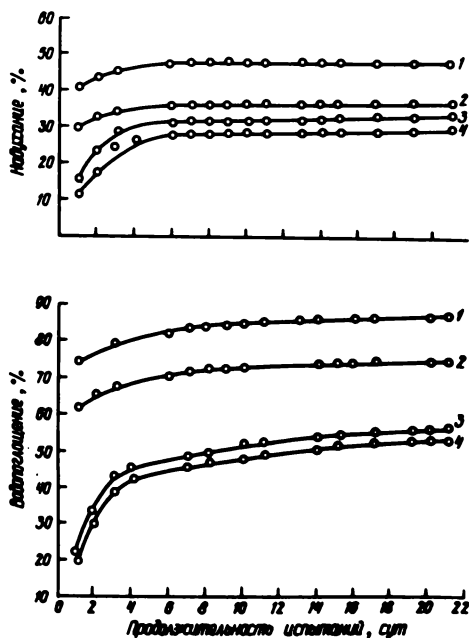


Рис. 3. Изменение набухания и водопоглощения ДВП в зависимости от продолжительности испытания в воде:

1 – контрольная; 2 – термообработанная; 3 – с ТП; 4 – с ЭТП

ВЫВОДЫ

1. Разработан способ синтеза эпоксицированных продуктов на основе таллового пека лиственных пород. Эпоксициное число полученных продуктов 5...7%.

2. Показано, что образование эпоксицидных соединений идет в основном по карбоксильным группам соединений, входящих в состав омыляемой и окисленной частей таллового пека.

3. Исследовано взаимодействие компонентов древесины с эпоксицированными продуктами. Показано, что ЭТП в процессе термообработки древесноволокнистых плит вступает во взаимодействие с компонентами древесины.

4. Применение эпоксицированного таллового пека позволяет получать древесноволокнистые плиты с повышенными прочностью и водостойкостью.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Киселев Н.Ю., Киселева Г.В., Ноткин М.М. Синтетические материалы в технологии древесноволокнистых плит: Обзор: Вып. 7. М.: ВНИПИЭИлеспром, 1985. 42 с.

2. Царев Г.И., Некрасова В.Б. Побочные продукты производства сульфатной целлюлозы и их использование при получении древесноволокнистых плит: Обзор: Вып. 3. М.: ВНИПИЭИлеспром, 1985. 34 с.

3. Сорокин М.Ф., Лялюшко К.А. Практикум по синтетическим полимерам для лаков. М.: Высшая школа, 1965. 80 с.

4. Лабораторные работы по химии и технологии полимерных материалов/М. Кухарский, Я. Линдеман, Я.Маячевский, Т. Ребек. М.: Химия, 1965. С. 363-364.

5. Киселев В.С. Руководство к практическим занятиям по технологии пленкообразующих веществ. Изд. 2-е. М.; Л., 1948. 384 с.

6. Определение нерастворимых в петролейном эфире веществ в экстракционной канифоли/Э.З. Друскина, В.В. Будылина, Т.П. Табачкова, Н.М. Бородина/Гидролизная и лесохимическая промышленность. 1981. № 4. С. 16-17.

7. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия: Пер. с англ. М.: Мир, 1982. 328 с.

8. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977. 590 с.

УДК 674.817-41

М.Э. Крогиус, Н.В. Липцев,
Е.П. Струкало
(Ленинградская лесотехническая
академия)

ПРИМЕНЕНИЕ ЦЕЛЛОЛИГНИНА ДЛЯ ЗАМЕНЫ ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ТВЕРДЫХ ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ

Разработана технология производства твердых древесноволокнистых плит мокрого способа формирования, содержащих целлолигнин. Приведены результаты лабораторных исследований и опытно-промышленной проверки. При замене 50 % древесноволокнистой массы целлолигнином получаемые плиты полностью удовлетворяют требованиям ГОСТ 4598—86 на твердые плиты группы «Б».

При производстве фурфурола из мягколиственной древесины образуется целлолигнин – сыпучий материал светло- или темнокоричневого цвета, по своему виду напоминающий древесноволокнистую массу первичного размола [1, 2]. Его выход достигает 80 % от массы перерабатываемой древесины. Одним из наиболее технологичных способов утилизации целлолигнина было бы его использование для производства древесноволокнистых плит.

Целью проведенных исследований являлось изучение принципиальной возможности применения целлолигнина в качестве частичного заменителя древесного сырья при производстве древесноволокнистых плит и разработка технологии изготовления твердых древесноволокнистых плит мокрым способом с целлолигнином.

В лабораторных условиях проведено исследование влияния количества целлолигнина в композиции древесного сырья на свойства получаемых плит. В древесноволокнистую массу лиственных пород древесины вводилось от 5 до 100 мас. %