

В.Г. Дедюхин, Н.М. Мухин, В.Г. Бурьдин,
О.Н. Шамарина
(Уральский государственный лесотехнический
университет)

МОДИФИКАЦИЯ ЛИГНОДРЕВЕСНОЙ КОМПОЗИЦИИ БЕЗ ДОБАВЛЕНИЯ СВЯЗУЮЩЕГО ПЕРЕД ПРЕССОВАНИЕМ

Показана эффективность модификации лигнодревесного пластика без добавления связующего совмещенным модификатором из уротропина и медного купороса, позволяющая повысить формуемость пресс-композиции и механические свойства пластика и снизить его токсичность.

ВВЕДЕНИЕ

Гидролизный лигнин является отходом производства и не находит эффективного использования. Так, на трех уральских гидролизных заводах ежегодно образуется около 3000 т лигнина. Используется же всего 22 %, а остальное количество отвозится в отвалы этих заводов, где накопилось примерно по одному миллиону тонн отходов [1].

Одним из эффективных способов утилизации гидролизного лигнина является производство пластиков без добавления связующего [2, с. 124-128]. Получаемые лигнопластики экологически чистые и обладают неплохими эксплуатационными свойствами. Их водостойкость выше водостойкости древесных пластиков. Однако пресс-композиции на основе лигнина обладают низкой текучестью, а получаемые пластики имеют низкую прочность. По данным [2], у пластика из гидролизного лигнина без добавления связующего водостойкость в 2-4,5 раза выше, а прочность в 3-4,5 раза ниже, чем у пластика из березовых опилок без добавления связующего. В работе [2] предлагается использовать лигнин для прессования плит размером 1500x1000x25 мм для черного пола при следующих режимах: влажность пресс-композиции – 10-12%, давление – 2,5 МПа, температура – 150-160 °С, выдержка – 0,5 мин/мм, время снижения давления – 3 мин.

Улучшить технологические свойства гидролизного лигнина как пресс-сырья и физико-механические свойства пластика без добавления связующего можно путем комбинации гидролизного лигнина с древесных частицами, т. е. получить новый лигнодревесный пластик без добавления связующего

(ЛДП-БС). Результаты исследований двух композиций из лигнина и лигнина с древесными частицами показали, что из них можно получать пластики с хорошими свойствами. Выявлено, что гранулометрический состав частиц гидролизного лигнина до 3 мм не оказывает существенного влияния на текучесть пресс-композиция. Текучесть по Рашигу изменялась в пределах 33-68 мм (среднее значение – 48 мм), что значительно выше текучести композиции из древесных частиц (11 мм). Текучесть, определенная по методу деформирования плоского образца диска у композиции на основе лигнина выше (86 мм), чем у композиции из древесных частиц (78 мм). Оценка водопоглощения, разбухания и усадки цилиндрических образцов (верхняя часть образцов, отпрессованных в пресс-форме Рашига) показала, что эти свойства мало зависят от размера частиц вышеуказанного фракционного состава: водопоглощение 10-15 %, разбухание 3,5-5,0 %, а усадка 3,5-4,3 %. Усадка пластика из древесных частиц – 2,1 %. Установлено [3], что пластик на основе гидролизного лигнина, отпрессованный при высоких давлениях (более 50 МПа), обладает достаточно высокой прочностью.

Обнаружен [4] положительный эффект в повышении качества древесных пластиков без добавления связующего, который достигается при обработке древесных частиц низкомолекулярными веществами, оказывающими пластифицирующее действие на древесину.

Цель данной работы – установить влияние обработки уротропином и медным купоросом на технологические свойства лигнодревесной композиции, а также на свойства отпрессованного материала.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах использовали гидролизный лигнин Ивдельского гидролизного завода и опилки хвойных пород древесины. Гранулометрический состав определяли по результатам ситового анализа.

Исходные композиции с заданным соотношением лигнина и древесных частиц пропитывали растворами уротропина и медного купороса с концентрацией 10 % и просушивали при температуре 100 °С до заданной влажности. Влажность регулировали, выдерживая пресс-композицию в эксикаторе с водой, и оценивали стандартным методом.

Текучесть, предел текучести лигнодревесной композиции, модуль упругости в горячем и холодном состоянии, убыль массы при прессовании ЛДП-БС определяли на образцах-дисках, отпрессованных между плоскопа-

раллельными плитами, по методикам, изложенным в [5]. Токсичность пластика оценивали по эмиссии формальдегида по методу WKI.

Комплексная оценка влияния соотношения лигнин–древесные частицы, содержание модифицирующих добавок уротропина и медного купороса, влажности лигнодревесной композиции на свойства ЛДП-БС была проведена с использованием метода математического планирования эксперимента. С этой целью для получения экспериментально-статистических зависимостей свойств (выходных факторов – параметров оптимизации) от значений состава лигнодревесной композиции (входных факторов) был проведен лабораторный эксперимент по композиционному плану $N = 2^{4-1}$. Выбор входных факторов и интервал их варьирования основан на данных [5].

За входные факторы были взяты: содержание уротропина Z_1 , медного купороса Z_2 , древесных частиц в ЛДП-БС Z_4 , влажность композиции Z_3 .

За выходные параметры были взяты: текучесть $Y(T_D)$, предел текучести $Y(\tau)$, модуль упругости горячих $Y(E_2)$ и холодных образцов $Y(E_x)$, убыль массы при прессовании $Y(\Delta G)$, выделение формальдегида $Y(WKI)$.

Экспериментально-статистические зависимости параметров оптимизации от входных факторов (в кодированных значениях X_i) на основе регрессионного анализа полученных результатов эксперимента с оценкой достоверности моделей экспериментальным данным R^2 [6] представляли в виде полинома с линейными и нелинейными эффектами взаимодействий факторов:

$$Y(j) = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3,$$

где $b_0, b_1, b_2, \dots, b_{23}$ – коэффициенты уравнений для $n = 4$ факторов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Матрица эксперимента с натуральными значениями входных факторов (Z_i) для 12 опытов по композиционному плану и средние арифметические результаты определения свойств ЛДП-БС представлены в табл.1, на основе которых получена следующая система уравнений регрессий:

	R^2
$Y(T_D) = 82,91 - 0,05X_1 + 1,49X_2 + 5,94X_3 - 0,03X_4 + 0,45X_1X_2 - 0,02X_1X_3 - 1,99X_2X_3$	1,00
$Y(\tau) = 1,15 - 0,00X_1 - 0,07X_2 - 0,22X_3 - 0,00X_4 + 0,01X_2 - 0,00X_1X_3 + 0,08X_2X_3$	1,00
$Y(E_2) = 0,53 + 0,06X_1 - 0,01X_2 - 0,06X_3 - 0,01X_4 - 0,04X_1X_2 + 0,04X_1X_3 - 0,06X_2X_3$	0,94
$Y(E_x) = 1,51 + 0,11X_1 - 0,10X_2 - 0,30X_3 - 0,01X_4 + 0,05X_1X_2 + 0,15X_1X_3 + 0,00X_2X_3$	0,41
$Y(\Delta G) = 11,34 + 0,63X_1 + 1,20X_2 + 3,33X_3 - 0,23X_4 - 0,25X_1X_2 + 0,55X_1X_3 - 0,48X_2X_3$	1,00
$Y(WKI) = 10,31 - 0,15X_1 - 0,10X_2 - 0,35X_3 + 2,25X_4 + 2,45X_1X_2 + 2,05X_1X_3 + 1,80X_2X_3$	0,90

Матрица планирования ненасыщенного плана
и средние арифметические значения свойств ЛДП-БС

№	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4	$Y(T_D)$	$Y(\tau)$	$Y(E_2)$	$Y(E_x)$	$Y(\Delta G)$	$Y(WKJ)$
1	3	3	7	35	73,8	1,52	0,52	1,83	6,4	16,3
2	7	3	7	65	72,8	1,56	0,62	1,63	6,6	11,5
3	3	7	7	65	79,8	1,24	0,67	1,51	9,8	12,1
4	7	7	7	35	80,7	1,22	0,67	1,55	9,9	8,1
5	3	3	17	65	89,6	0,92	0,48	1,22	13,5	16,5
6	7	3	17	35	88,7	0,95	0,63	1,05	14,6	2,7
7	3	7	17	35	87,8	0,97	0,38	0,64	14,8	6,4
8	7	7	17	65	88,5	0,95	0,48	1,25	16,2	19,6
9	5	5	12	50	83,3	1,11	0,48	1,87	11,0	7,6
10	5	5	12	50	83,6	1,09	0,49	1,91	11,5	7,4
11	5	5	12	50	83,0	1,15	0,51	1,81	10,8	7,9
12	5	5	12	50	83,3	1,11	0,48	1,87	11,0	7,6

Высокие значения достоверности ($R^2 > 0,70$) [6], кроме параметра $Y(E_x)$, дают основание для применения данной системы уравнений по прогнозированию состава модифицированного уротропином и медным купоросом ЛДП-БС.

Анализ коэффициентов полученных уравнений регрессий показывает, что содержание уротропина в исследованном интервале не оказывает существенного влияния на пластические свойства пресс-композиции, но влияет на модуль упругости и особенно на содержание свободного формальдегида. Хотя коэффициент b_1 можно считать незначимым, но влияние уротропина на $Y(WKJ)$ через коэффициенты эффектов взаимодействий b_{12} и b_{13} является существенным. Как и следовало ожидать, увеличение влажности пресс-композиции повышает ее текучесть и убыль массы при прессовании, но отрицательно влияет на прочностные свойства пластика. С другой стороны, это снижает выделение свободного формальдегида.

Применяя метод линейной оптимизации [5], используя полученную систему уравнений, определяют следующие граничные (прогнозируемые) значения входных факторов (Z_i) для двух пресс-композиций I и II:

Содержание, % по абс. сух. веществам:	I	II
- уротропина (Z_1)	3	3
- медного купороса (Z_2)	7	7
- влажности (Z_3)	17	12
- древесных частиц (Z_4)	50	35

Эти композиции имеют отличия в пластических свойствах и обеспечивают следующие свойства ЛДП-БС (табл. 2).

Таблица 2

Технологические и физико-механические свойства лигно-
древесного пластика без добавления связующего

Показатели	ДП-БС [4]	Исходный ЛДП-БС [3]	Модифицированный ЛДП-БС	
			I	II
Содержание древесных частиц, %	100	40	50	35
Влажность пресс-композиции, %	12	12	17	12
Текучесть по МДО, мм	74	90	88	80
Предел текучести, МПа	1,60	0,88	0,95	1,23
Модуль упругости горячих образцов, ГПа	0,52	-	0,34	0,67
Модуль упругости холодных образцов, ГПа	0,53	-	1,11	1,71
Выделение формальдегида, мг/100г	25,0	13,4	7,3	6,2

Примечание. ДП-БС изготовлен из отлоков сосны.

Полученные результаты (табл. 2) показывают, что модифицированная лигнодревесная пресс-композиция, как и исходная ЛДП-БС, имеет повышенные текучесть и механические свойства по сравнению с композицией для прессования ДП-БС, а выделение формальдегида в 3,5 раза меньше.

Выводы

Таким образом, обработка лигнодревесной пресс-композиции низкомолекулярными соединениями, в частности уротропином и медным купоросом, способствует улучшению их формуемости в изделиях без добавления связующих веществ, при этом могут быть получены материалы с достаточно высокими механическими свойствами и по токсичности, соответствующие по эмиссии формальдегида классу Е1.

Литература

1. Липунов И.Н. и др. Эколого-экономические и социальные аспекты утилизации древесных отходов предприятий лесного комплекса Свердловской обл.// Экологические проблемы и химические технологии: Сб. науч. тр. инженерно-экологического факультета/ Урал. гос. лесотехн. акад. Екатеринбург, 2000. С. 142-151.

2. Минин А.Н. Технология пьезотермопластиков. М.: Лесн. пром-сть, 1965. 296 с.

3. Дедюхин В.Г. и др. Исследование сырья для получения древесных пластиков без добавления связующего // Ресурсосберегающие технологии в науке и промышленности Северо-Западного региона: Сб. тезисов. докладов. науч.-техн. конф. Архангельск, 2001. С. 34-37.

4. Дедюхин В.Г, Мухин Н.М. Модификация древесных пластиков без добавления связующего // Социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса: Сб. тезисов. докладов междунар. науч.-техн. конф./ Екатеринбург: УГЛТА, 2001. С. 135-136.

5. Ставров В.П., Дедюхин В.Г., Соколов А.Д. Технологические испытания реактопластов. М.: Химия, 1981. 248 с.

6. Курицкий Б.Я. Поиск оптимальных решений средствами Excel 7.0. СПб: BHV – СПб., 1997. 384 с.

УДК 674.81

В.Г. Дедюхин, Н.М. Мухин, Е.А.Баженова,
Н.Ю. Булдакова

(Уральский государственный лесотехнический университет)

МОДИФИКАЦИЯ ЛИГНИНОМ ДРЕВЕСНОГО ПЛАСТИКА БЕЗ ДОБАВЛЕНИЯ СВЯЗУЮЩЕГО

Проведено исследование свойств пресс-композиций из отходов деревообработки и лигнина. Установлено, что текучесть по Рашигу древесной пресс-композиции без связующего с добавлением в нее лигнина возрастает в 4,5 раза, водопоглощение уменьшается в 10 раз (со 120 до 12 %), разбухание в 9 раз (с 40,3 до 4,4 %).

Лигнин является отходом гидролизного производства, не находящим полного и эффективного использования, его добавка к древесным частицам, являющимся отходом деревообрабатывающего производства, не увеличит токсичность и стоимость получаемого древесного пластика. В то же время его добавка изменит технологические свойства пресс-композиции и эксплуатационные свойства готового пластика.

Так, согласно данным [1, с. 128] замена древесных частиц лигнином значительно улучшает водостойкость пластика, но ухудшает его прочность