

Полученные результаты показали, что при пиролизе происходит повышение процентного содержания углерода и снижение — водорода. Содержание фосфора и азота меняется незначительно. Это указывает на сохранение антипирена преимущественно в твердой фазе и, следовательно, на проявление огнезащитного действия его также в твердой фазе. Эффективность действия антипирена КМ подтверждена огневыми испытаниями огнезащитных образцов древесины по методу «керамической трубы» и образцов технических лигнинов по методу «огневой трубы».

Итак, в результате исследований установлено, что фосфорсодержащий антипирен КМ при термообработке древесины при 160 °С взаимодействует преимущественно с ее углеводной частью. С лигнином антипирен КМ в изученных условиях химически не взаимодействует, однако оказывает огнезащитное действие, которое проявляется, главным образом, в твердой фазе.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1]. А. с. 517491 СССР, МКИ В27 К 3/52. Антипирен и способ его приготовления/ А. А. Леонович (СССР).— №-2172309/ 29—15; Оpubл. 30.03.78, Бюл. № 22// Открытия. Изобретения.— 1978.— № 22— С. 2. [2]. Губен-Вейль. Методы органической химии. Т. 2. Методы анализа.— М.: Госхимиздат, 1963.— С. 200—203. [3]. Домбург Г. Э., Сергеева В. Н. Процесс образования промежуточных структур при термических превращениях лигнинов// Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.— 1967.— № 6.— С. 744. [4]. Домбург Г. Э., Сергеева В. Н. Изменение термогравиметрической характеристики природного лигнина при действии на древесину растворов серной кислоты// Химия древесины.— 1970.— Вып. 6.— С. 127—132. [5]. Леонович А. А. Теория и практика изготовления огнезащитных древесных плит.— Л.: Изд-во ЛГУ, 1978.— 176 с. [6]. Рябов Н. Б., Цыганов Е. А., Ахмина Е. И. Пиролиз гидролизного лигнина в присутствии некоторых неорганических соединений// Химия древесины.— 1985.— № 1.— С. 77—81.

Поступила 21 января 1986 г.

УДК 547.992.3 : 630\*813

### МОДИФИКАЦИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ СВЯЗУЮЩИХ

Л. И. ХОМИК, А. А. РЯЗАНЦЕВ, А. М. ПОГАЛЕЕВА

Хабаровский политехнический институт

Использованию технических лигносульфонатов в качестве дешевых и эффективных связующих уделяется все большее внимание исследователей [1, 2, 6]. Установлено, что клеящие свойства товарных лигносульфонатов можно в значительной степени улучшить путем модификации их различными добавками.

Интересно выявить корреляции между изменениями в строении полимерных молекул лигнина после обработки модификаторами и их свойствами с тем, чтобы в последующем целенаправленно влиять на процесс создания новых материалов.

В настоящей работе изучено влияние модификаторов-окислителей и ультразвука на структурно-групповой состав и молекулярно-массовое распределение (ММР) лигносульфонатов сульфитно-дрожжевой бражки (СДБ) на аммониевом основании Амурского ЦКК.

Молекулярные массы и ММР экспериментально определены хроматографическим разделением смеси полимеров на гелях марки «Sephadex» G-75 и G-150 (1:1) с последующей математической обработкой результатов на ЭВМ ЕС-1022 [4, 5]. Качественные и количественные изменения химической структуры образцов СДБ изучены методом ИК спектроскопии на приборе марки «Sperord IR-75». Образцы СДБ предварительно высушены под вакуумом при 40 °С до постоянной массы, порошкообразные вещества запрессованы в таблетки с бромидом калия. Относительное содержание функ-

циональных групп в молекулах лигносульфонатов найдено по относительной оптической плотности (ООП) анализируемой полосы (внутренний стандарт  $1510\text{ см}^{-1}$ ) [3].



Нами исследованы до и после холодного отверждения (отвердитель 20 %-ный раствор бихромата калия в 12 %-ном растворе фосфорной кислоты) образцы немодифицированных лигносульфонатов и образцы, обработанные перманганатом калия, перекисью водорода, бихроматом калия, кислородом воздуха и ультразвуком.

ИК спектры всех изученных образцов имели в высокочастотной области несколько интенсивных широких полос поглощения, отнесенных к валентным колебаниям гидроксильных групп ( $\sim 3450\text{ см}^{-1}$ ), иона аммония ( $\sim 3200\text{ см}^{-1}$ ) и C—H связей ( $\sim 2900\text{ см}^{-1}$ ). В области низких частот  $2000\text{—}400\text{ см}^{-1}$  проявились максимумы полос поглощения важнейших структурных фрагментов лигнина:  $1605\text{ см}^{-1}$  — скелетные колебания ароматического кольца и двойных связей,  $1510\text{ см}^{-1}$  — ароматического кольца;  $1275\text{ см}^{-1}$  —  $\text{OCH}_3$  групп,  $1220\text{ см}^{-1}$  — фенольных гидроксильных,  $1150\text{ см}^{-1}$  — сульфогрупп,  $1050\text{ см}^{-1}$  — колебания гидроксильных групп первичных алифатических спиртов. Во всех рассмотренных спектрах в области частот выше  $1650\text{ см}^{-1}$  нет полос поглощения карбонильных групп альдегидов, кетонов, хинонов, кислот. Следовательно, как в исходной СДБ, так и в образцах, обработанных различными способами, нет  $\text{C}=\text{O}$  фрагментов.

Анализ ООП полос поглощения изученных соединений (табл. 1) и сопоставление результатов с данными ММР тех же образцов (табл. 2) позволят определить некоторые закономерности и предположить механизм активирующего воздействия модификаторов при последующем отверждении образцов.

Таблица 1

ООП полос поглощения в ИК-спектрах функциональных групп и фрагментов молекул образцов СДБ

Образцы СДБ	ООП функциональных групп и фрагментов					
			$\text{OCH}_3$	$\text{OH}_{\text{ар}}$	$\text{SO}_3\text{H}$	$\text{OH}_{\text{ал}}$
Немодифицированные	$\frac{0,767}{-}$	$\frac{1}{-}$	$\frac{0,937}{-}$	$\frac{1,422}{-}$	$\frac{1,347}{-}$	$\frac{1,592}{-}$
Модифицированные 5 %-ным $\text{KMnO}_4$	$\frac{0,891}{1,000}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{0,810}{0,8613}$	$\frac{1,180}{1,131}$	$\frac{1,093}{1,349}$	$\frac{1,345}{1,770}$
	Модифицированные 10 %-ным $\text{KMnO}_4$	$\frac{0,719}{1,127}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{0,873}{0,906}$	$\frac{1,548}{1,152}$	$\frac{1,384}{1,174}$
Модифицированные 15 %-ным $\text{KMnO}_4$		$\frac{0,803}{1,066}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{0,964}{0,825}$	$\frac{1,645}{1,127}$	$\frac{1,483}{1,090}$
	Модифицированные воздухом (1 ч)	$\frac{0,713}{1,717}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{0,918}{0,892}$	$\frac{1,498}{1,329}$	$\frac{1,548}{1,329}$
Модифицированные 10 %-ным $\text{H}_2\text{O}_2$		$\frac{0,753}{1,036}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{0,947}{0,853}$	$\frac{1,597}{1,134}$	$\frac{1,581}{1,082}$
	Модифицированные ультразвуковым генератором (7 мин)	$\frac{0,705}{0,964}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{0,849}{0,945}$	$\frac{1,297}{1,298}$	$\frac{1,323}{1,265}$
Модифицированные ультразвуковым генератором (25 мин)		$\frac{0,747}{0,949}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{0,959}{0,921}$	$\frac{1,537}{1,293}$	$\frac{1,509}{1,297}$
	Модифицированные ультразвуковым генератором (40 мин)	$\frac{0,696}{0,876}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{0,945}{0,816}$	$\frac{1,453}{1,159}$	$\frac{1,366}{1,129}$

Примечание. В числителе — данные до отверждения; в знаменателе — после отверждения.

Таблица 2

ММР в образцах СДБ,  
обработанных различными способами

Образцы СДБ	Содержание фракций с различными молекулярными массами, %		
	до 10 000	10 000—50 000	Свыше 50 000
Немодифицированные	56	35	9
Модифицированные 10 %-ным $H_2O_2$	57	37	6
Модифицированные 5 %-ным $KMnO_4$	58	37	5
Модифицированные 10 %-ным $KMnO_4$	65	34	1
Модифицированные ультразвуком (7 мин)	47	45	8
Модифицированные ультразвуком (25 мин)	58	37	5
Модифицированные ультразвуком (40 мин)	71	26	3

Нами установлено, что в процессе активации окислителями или ультразвуком практически не изменяется количество метоксильных групп, приходящееся на одну фенилпропановую единицу (ФПЕ). В то же время имеется тенденция к росту числа гидроксильных и сульфогрупп. Причем действие окислителей приводит к возрастанию числа и ароматических, и алифатических гидроксильных, а действие ультразвука ведет к увеличению числа лишь алифатических гидроксильных. При этом наблюдается корреляция возрастания числа групп с увеличением продолжительности воздействия ультразвука или с повышением концентрации окислителя (перманганата калия).

Данные молекулярно-массового распределения в образцах, обработанных различными способами, показывают, что в процессе модификации меняется соотношение между низко-, средне- и высокомолекулярными фракциями. Во всех случаях уменьшается доля лигносульфонатов с молекулярной массой свыше 50 000. При этом растет количество средне- и низкомолекулярных фракций. Увеличение концентрации окислителя (перманганат калия), так же как и более длительное воздействие ультразвука, меняет соотношение фракций смеси в сторону возрастания доли низкомолекулярных компонентов. Однако при кратковременной обработке ультразвуком (7 мин) содержание низкомолекулярных фракций не возрастает, а снижается по сравнению с немодифицированным лигносульфонатом. Удовлетворительного объяснения этому явлению пока еще нет.

Полученные результаты позволяют предположить, что в процессе модификации образцов СДБ изученными окислителями и ультразвуком происходит разрыв простых эфирных связей  $Ag-O-Ag$  и  $Ag-O-Alk$  в молекулах полимеров. Причем действие ультразвука направлено главным образом на расщепление фрагментов лигнина с образованием алифатических спиртовых групп, а все окислители в изученных условиях расщепляют связи неспецифически, образуя фенольные и спиртовые гидроксильные группы.

Изучение ИК спектров отвержденных образцов СДБ показывает, что в процессе отверждения принимают участие спиртовые, фенольные гидроксильные и сульфогруппы. Количество метоксильных групп на одну ФПЕ остается практически неизменным. В ИК спектрах всех отвержденных образцов неожиданно возрастает интенсивность полосы при  $1605\text{ см}^{-1}$ . Учитывая возможность поглощения в этой области  $HO$ -групп из воды, наиболее вероятно предположить, что в процессе отверждения вода, вы-

деляющаяся при поликонденсации, входит в состав внутренней структуры полимера.

Пластическая прочность композиции лигносульфонат —  $K_2C_8O_7$  (формуется цилиндр на основе песчаной смеси ГОСТ 2189—78), измеренная через 24 ч после смешения, заметно возрастает в образцах, модифицированных ультразвуком 25 мин (с 0,86 до 1,31 МПа). В остальных случаях изменения в прочности модифицированных образцов СДБ по сравнению с немодифицированными незначительны.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Дорони Ю. Г., Кондратьев В. П. Основные направления модификации синтетических смол// Обзор информ.— М.: ВНИПИЭИлеспром, 1985.— Вып. 4.— С. 1—41.— (Плиты и фанера). [2]. Мануйлов А. И., Пашков Н. М. Использование технических лигносульфонатов в производстве древесных плит// Обзор информ.— М.: ВНИПИЭИлеспром, 1985.— Вып. 3.— С. 1—37.— (Плиты и фанера). [3]. Смит А. Прикладная ИК спектроскопия.— М.: Мир, 1982.— 328 с. [4]. Химия и использование лигнина/ Б. Д. Богомолов, О. М. Соколов, Н. Д. Бабилова и др.— Рига: Зинатне, 1974.— С. 107—112. [5]. Хроматографический анализ в химии древесины/ О. М. Соколов, Б. Д. Богомолов, Н. Д. Бабилова и др.— Рига: Зинатне, 1975.— С. 74—78. [6]. Эльберт А. А. Химическая технология древесностружечных плит.— М.: Лесн. пром-сть, 1984.— 224 с.

Поступила 8 октября 1986 г.

УДК 676.1.025.5

## СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ СУШКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Б. Д. ЛЕВИН

Сибирский технологический институт

Контактная сушка ленточных волокнистых материалов — широко распространенный метод удаления влаги. Этот метод достаточно хорошо изучен и позволяет получать высушенный продукт со свойствами, отвечающими требованиям ГОСТа. Однако используемые в промышленности цилиндрические сушилки имеют большие габариты и массу, обогрев их ведется водяным паром, что связано с материальными и тепловыми потерями.

Авторами [1, 2] предложен и исследован способ сушки полотна на бесконечной металлической ленте, обогреваемой двухфазным теплоносителем. При таком аппаратурном решении сушильного узла можно до минимума снизить тепловые потери, уменьшить габариты и массу сушилки, обеспечить достаточно высокое качество высушенного материала.

Интересно сравнить показатели интенсивности сушки ленточных волокнистых материалов на бесконечной ленте и в цилиндрической сушилке. С этой целью сопоставлены влагосъемы, полученные в разных условиях при сушке целлюлозных материалов с удельной массой полотна 0,05—0,1 кг/м<sup>2</sup>.

На рис. 1 даны графические зависимости  $M = f(t_{гр})$  ( $M$  — средний влагосъем,  $t_{гр}$  — температура греющей поверхности) для различных продолжительностей цикла  $\tau_{ц}$  (где  $\tau_{ц}$  — сумма времени единичного контакта материала с греющей поверхностью и времени движения материала между двумя смежными греющими поверхностями).

Анализ графика показал, что масса влаги, испаряемой в единицу времени с единицы площади греющей поверхности, растет с увеличением температуры этой поверхности. При  $t_{гр} > 100$  °С практически все представленные зависимости подчиняются линейному закону, причем тангенс угла наклона линий к оси абсцисс растет с уменьшением  $\tau_{ц}$ . Видно