

денсации или полимеризации, а есть результат образования агрегатов частиц. Заметное уменьшение количества группировок $R-O-SO_2-R$ в фильтрате фракции УАМ-500 обусловлено образованием большого числа низкомолекулярных фрагментов с молекулярной массой меньше 1000. Этот вывод подтверждается проведением реакции взаимодействия ЛС фракции УАМ-500 с ионами меди. Комплексообразование с ионами меди приводит к сшиванию низкомолекулярных фрагментов ЛС через сульфогруппы в более крупные коллоидные агрегаты (см. рис., табл. 3). Резкое увеличение интенсивности полосы при 1620 см^{-1} указывает на то, что образование комплексов меди с ЛС одновременно сопровождается внедрением молекул воды в состав внутренней структуры коллоидных частиц ЛС.

Таким образом, присутствие ионов меди в растворе, содержащем ЛС, способствует укрупнению частиц полиэлектролита и может повысить эффективность УФ-очистки воды от ЛС. С другой стороны, введение ЛС в сточные воды, содержащие медь, будет способствовать более эффективной задержке ионов металла ацетатцеллюлозными мембранами.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Дытнерский Ю. И. Обратный осмос и ультрафильтрация.— М.: Химия, 1978.— 352 с. [2]. Исследование лигносульфоновых кислот, выделенных из щелоков лабораторных и заводских варок / Л. Н. Можейко, В. Н. Сергеева, Л. А. Гринева, Д. Ю. Балцере // Химия древесины.— 1972.— № 11.— С. 77—85. [3]. Максимова В. Р., Вольф И. В., Яковлева О. И. Борьба с загрязнением окружающей среды в целлюлозно-бумажной промышленности.— М.: Знание, 1976.— 60 с. [4]. Попова В. Л. Исследование влияния производственных факторов переработки сульфитных щелоков на свойства технических лигносульфонатов и совершенствование их технологии: Автореф. дис... канд. хим. наук.— Л., 1981.— 19 с. [5]. Разделение водных растворов лигносульфоновых кислот ультрафильтрацией / А. Т. Пилпенко, Е. А. Цапюк, М. И. Медведев и др. // Химия и технология воды.— 1983.— 6, № 2.— С. 155—158. [6]. Рафиков С. Р., Павлова С. Н., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений.— М.: Изд-во АН СССР, 1963.— С. 6—8. [7]. Сапотницкий С. А. Использование сульфитных щелоков.— М.: Лесн. пром-сть, 1982.— 250 с. [8]. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия.— М.: Мир, 1982.— 328 с. [9]. Химия и использование лигнина / Б. Д. Богомолов, О. М. Соколов, Н. Д. Бабикина и др.— Рига: Зинатне, 1974.— С. 107—112. [10]. Хомик Л. И., Рязанцев А. А., Погалева А. М. Модификация технических лигносульфонатов, используемых в качестве связующих // Лесн. журн.— 1987.— № 2.— С. 72—75.— (Изв. высш. учеб. заведений). [11]. O l s e n O. // Desalination — 1980.— V. 35, 1—3.— P. 291—302.

Поступила 27 июля 1988 г.

УДК 630*813.4

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ КОМПОЗИЦИЯМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИАЛКИЛГИДРИДСИЛОКСАНОВ

В. И. СИДОРОВ, Е. Н. ПОКРОВСКАЯ, Н. В. ВЕЛИКАНОВА

Московский инженерно-строительный институт

Гигроскопичность древесины обусловлена высокой способностью к сорбции воды, что приводит к набуханию и развитию необратимых деформаций в конструкциях из древесины. При эксплуатации изделий и конструкций из древесины в условиях переменной влажности уменьшается их долговечность. Вопросы стабильного и долгосрочного уменьшения водопоглощения актуальны и на данный момент не решены.

Химическая модификация древесины должна обеспечить длительный эффект понижения гигроскопичности за счет блокирования гидро-

кислых групп, наполнения клеточных стенок и капиллярно-пористой структуры, а также изменения плотности сшивки лигно-гемицеллюлозной матрицы [4].

Известно [2], что модифицирование древесины полиэтилгидросилоксаном в жестких условиях ($t = 140 \dots 180$ °С в течение 12...36 ч) приводит к ее формостабильности и уменьшению водопоглощения. Авторам работы [1] удалось значительно снизить длительность термообработки образцов древесины, пропитанной полиэтилгидросилоксаном, используя соли свинца, олова, алюминия, амины в качестве катализатора отверждения олигомера.

Перечисленные способы отверждения полиалкилгидридсилоксанов не технологичны для применения с целью уменьшения водопоглощения большепролетных конструкций из древесины.

Цель данной работы — изучить композиции на основе полиалкилгидридсилоксанов, которые модифицировали древесину в мягких условиях ($t = 60$ °С, поверхностная пропитка).

В качестве модифицирующих веществ использовали полиэтилгидридсилоксан (ГКЖ-94) и полиметилгидридсилоксан (КОС) с $n = 20, 200$ и 1000 . В композицию с полиалкилгидридсилоксанами вводили полибутилтитанат (ПБТ), тетраакис (триэтиламинотитанат; ТЭАТ), полибутоксититанокилополиметилсилоксан (БТМС), 1,2-пропандиамин (ПДА), фторид калия и трис (трифенилфосфин) хлорид родия.

Модифицирование проводили на опилках сосны (размер частиц 0,25 мм) в растворе четыреххлористого углерода при температуре 60 °С в течение 3 ч как однаста-

Таблица 1

№ п/п	Модифицирующее соединение	Катализатор отверждения	Соотношение древесины : модификатор : катализатор	Уменьшение водопоглощения в n раз через суток		
				1	15	45
1	КОС ($n=20$)	—	1 : 1	0,75	1,00	1,07
2	»	ПБТ	1 : 1 : 0,1	0,75	1,09	1,36
3	»	БТМС	1 : 1 : 0,1	1,00	1,2	0,92
4*	»	ТЭАТ	1 : 1 : 0,1	1,30	1,40	1,55
5	»	»	1 : 1 : 0,1	1,27	2,12	1,43
6	»	NH ₄ F	1 : 1 : 0,025	1,16	1,79	1,84
7	»	KF	1 : 1 : 0,025	0,89	1,31	1,50
8	»	(Ph ₃ P) ₃ RhCl	1 : 1 : 5 · 10 ⁻⁴	0,65	0,90	1,20
9	КОС ($n = 200$)	—	1 : 1	1,00	1,27	0,95
10	»	ПБТ	1 : 1 : 0,1	2,14	2,22	1,66
11	»	БТМС	1 : 1 : 0,1	2,5	0,75	1,11
12*	»	ТЭАТ	1 : 1 : 0,1	2,22	2,33	1,95
13	»	»	1 : 1 : 0,1	1,32	1,55	1,84
14	»	NH ₄ F	1 : 1 : 0,025	1,08	1,16	0,98
15	»	KF	1 : 1 : 0,025	0,91	1,10	1,62
16	»	(Ph ₃ P) ₃ RhCl	1 : 1 : 5 · 10 ⁻⁴	0,05	1,13	1,62
17	КОС ($n = 1000$)	—	1 : 1	1,00	2,00	0,80
18	»	ПБТ	1 : 1 : 0,1	2,14	2,14	1,53
19	»	БТМС	1 : 1 : 0,1	3,00	0,85	1,20
20	»	ТЭАТ	1 : 1 : 0,1	1,70	1,75	2,02
21	»	NH ₄ F	1 : 1 : 0,025	1,40	1,74	2,12
22	»	KF	1 : 1 : 0,025	1,15	1,44	1,80
23	»	(Ph ₃ P) ₃ RhCl	1 : 1 : 5 · 10 ⁻⁴	0,79	0,97	1,33
24	ГКЖ-94	—	1 : 1	1	1,25	0,95
25	»	ПБТ	1 : 1 : 0,1	1	1,46	1,36
26	»	БТМС	1 : 1 : 0,1	1,5	0,85	0,83
27	»	ТЭАТ	1 : 1 : 0,1	1,62	2,70	1,93
28	»	KF	1 : 1 : 0,1	0,91	1,10	1,62
29	»	(Ph ₃ P) ₃ RhCl	1 : 1 : 5 · 10 ⁻⁴	0,98	1,12	1,83
30	»	ПДА	1 : 1 : 0,3	1,85	1,94	1,80

* Двухступенчатая обработка.

дийно, так и в две стадии — при отдельной обработке опилок раствором, содержащим соответствующий катализатор отверждения, а затем раствором полиалкилгидридсилоксана.

После модифицирования опилки промывали, а затем экстрагировали в аппарате Сокслета четыреххлористым углеродом в течение 5 ч для удаления неотвержденного полиалкилгидридсилоксана. Затем опилки высушивали на воздухе и исследовали на водопоглощение. Водопоглощение вычисляли по привесу опилок после замачивания в течение 24 ч, 15 и 45 сут. Для определения оптимальных условий модифицирования варьировали состав композиций.

Данные зависимости водопоглощения модифицированных опилок от состава композиций приведены в табл. 1.

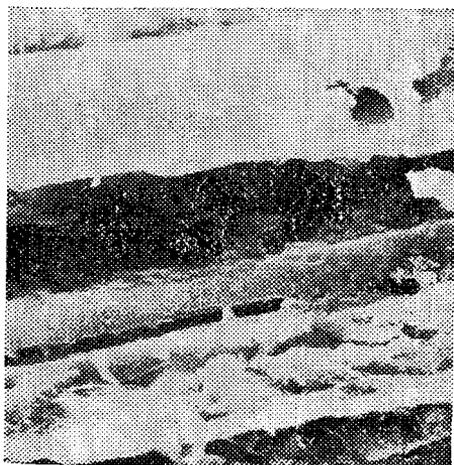
Как видно из табл. 1, замена метильного радикала (КОС) на этильный (ГКЖ-94) практически не сказывается на величине водопоглощения. Увеличение степени полимеризации для КОС незначительно влияет на водопоглощение. Основной фактор, влияющий на уменьшение водопоглощения, — катализатор отверждения. Наилучшие результаты получены с использованием ТЭАТ, фторида калия и 1,2-пропандиамина.

Наибольший интерес представляли композиции на основе ГКЖ-94, так как это промышленный продукт. Чтобы сопоставить количество остаточного кремния с эффектом уменьшения водопоглощения, в экстрагированных образцах модифицированных опилок определяли процентное содержание кремния [3].

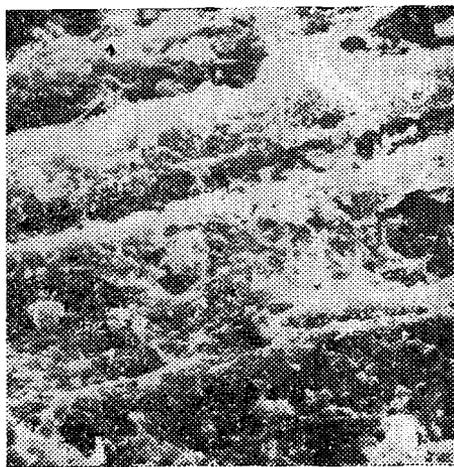
Таблица 2

Уменьшение водопоглощения модифицированной древесины
в зависимости от количества остаточного кремния

№ п/п	Состав модифицирующей композиции	Соотношение древесины : модификатор : катализатор	Si, %	Уменьшение водопоглощения в л раз через 45 сут
1	Древесина + ГКЖ-94	1 : 1	0,25	0,95
2	» + ГКЖ-94 + KF	1 : 1 : 0,025	1,77	1,62
3	» + ГКЖ-94 + БТМС	1 : 1 : 0,1	0,44	0,83
4	» + ГКЖ-94 + ПДА	1 : 1 : 5 · 10 ⁻⁴	2,36	1,83



а



б

Размещение отвержденного этилгидридсилоксана в древесине сосны (тангентальный срез): а — с помощью ТЭАТ; б — термическое отверждение

Полученные данные приведены в табл. 2. Исследование опилок, модифицированных полиэтилгидридсилоксаном в присутствии ТЭАТ и фторида калия, позволяет сделать вывод о химической модификации древесины. (Во всех образцах после экстракции обнаружен кремний).

Снимки, полученные с помощью электронного микроскопа (см. рис.), показали, что композиции с использованием ТЭАТ (а) образуют монолитные, ориентированные вдоль стенок капилляров древесины отложения полимера.

В заключение следует сказать, что предложенные композиции на основе полиэтилгидросилоксана не только химически модифицируют древесину, но и формируют плотное отложение отвержденного полимера вдоль стенок капилляров. Это, в свою очередь, приводит к существенному уменьшению водопоглощения древесины.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Влияние способа отверждения этилгидридсилоксана в древесине сосны на термическую устойчивость модифицированной древесины / В. В. Мнускина, В. С. Масляев, Г. М. Тельшева, В. Н. Сергеева // Химия древесины.—1984.— № 3.— С. 103—108. [2]. Воловик А. Г., Верховец А. К., Попова Н. И. Модифицирование древесины полиэтилгидросилоксаном и исследование механизма этого процесса.— Воронеж, 1980.— 26 с.— Деп. в ВНИИПИЭИлеспром 13.05.80, № 554. [3]. Шанина Т. М., Гельман Н. Э., Кипаренко Л. М. Количественный анализ элементоорганических соединений. Спектрофотометрическое микроопределение кремния // Журн. аналит. химии.—1965.— 20, № 1.— С. 118—125. [4]. Эриньш П. П. Основные принципы химического модифицирования древесины // Теоретические аспекты модифицирования древесины: Тез. докл. Всесоюз. конф.—Рига: Зинатне, 1983.— С. 99—104.

Поступила 7 декабря 1987 г.

УДК 676.2 : 537.213

НЕЙТРАЛЬНАЯ ПРОКЛЕЙКА МЕШОЧНОЙ БУМАГИ

П. Ф. ВАЛЕНДО

Белорусский технологический институт

Для обеспечения сохранности продукции при транспортировке важное значение имеют качественные характеристики тароупаковочных видов бумажной продукции. В XII пятилетке особое внимание уделено улучшению качества бумажных мешков за счет увеличения производства мешочной бумаги с повышенной прочностью в сухом и влажном состоянии [5].

В настоящей статье приведены результаты экспериментальных исследований по проклейке в массе опытной мешочной бумаги парафиновой дисперсией, стабилизированной омыленным талловым маслом.

Массовый расход дисперсии составил 1 %*. Опытную бумагу массой 80 г/м² изготавливали из сульфатной небеленой целлюлозы (степень помола — 35 °ШР). Для осаждения парафиновой дисперсии в волокнистой массе в нейтральной среде взамен сернистого алюминия использовали полиэтиленмин (ПЭИ) с молекулярной массой 10 и 30 тыс. у. е., а также ПЭИ, модифицированный акриламидом (10 % АА) и акриловой кислотой (40 % АК) с молекулярной массой 30 тыс. у. е.

Полиэлектролит вводили в бумажную массу в два приема. Вначале в массу для осаждения дисперсии добавляли 0,2 % ПЭИ и перемешивали 2 мин, а затем — остальное количество ПЭИ для увеличения прочностных характеристик бумаги в сухом и влажном состоянии и перемешивали 5 мин. Из проклеенной массы на листоотливном аппарате типа ЦБТФ изготавливали опытную бумагу и после кондиционирования испытывали на стандартных приборах.

* Здесь и далее массовый расход в процентах от абс. сухого волокна.