

VYUŽITIE KUKURIČNÝCH ODPADOVÝCH SUROVÍN NA VÝROBU PLASTICKÝCH LÁTK

L. CHATERNUCH, I. ŠIMEK

Výskumný ústav káblov a izolantov v Bratislave

Katedra organickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Pracovníci Výskumného ústavu káblov a izolantov sledovali možnosť zúžitkovania neizolovaného furfuralu, vznikajúceho pri hydrolýze rastlinného poľnohospodárskeho odpadu, polykondenzáciou so substituovanými fenolmi [1]. V tom čase sa o príprave lisovacích látok na podklade živíc získaných kyslou tlakovou hydrolýzou kukuričných oklaskov a súčasou polykondenzáciou vzniknutého furalu nenašli v dostupnej literatúre nijaké zprávy. Literatúra spravidla uvádza výrobu furalových živíc zo základných surovín — furalu a príslušných fenolických látok [2, 3].

Pre uvažovanú prípravu fenolfuralových živíc boli kukuričné oklasky veľmi vhodné. Sú odpadom poľnohospodárskej výroby, preto sú ako surovina ľahko dostupné. Treba spomenúť, že nie je vylúčená možnosť spracovať podobným spôsobom aj iné odpady poľnohospodárskej výroby (slamu, ovsené, slnečnicové, ryžové šupky atď.), bohaté na obsah pentózanov [4, 5]. Ani druhá základná surovina, ktorá sa použila na prípravu uvedených lisovacích látok, a to technická zmes xylenolov nenašla ešte dostatočné priemyselné využitie.

Z ekonomického hľadiska je výroba tvrditeľných živíc z kukuričných oklaskov málo náročná. Nevýhodou konečných výliskov je však ich prirodzená tmavohnedá farba a horšie mechanické vlastnosti.

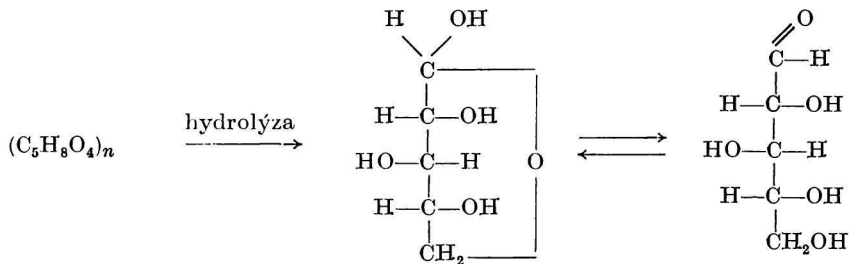
Chemizmus tvorby živice

V dôsledku rôznorodého zloženia surovín prebiehajú v reakčnom prostredí súčasne viaceré chemické reakcie. Reakčný mechanizmus je za daných podmienok veľmi zložitý. Dosiaľ nie je ani podrobnejšie preskúmaný. Zhruba možno usudzovať na priebeh reakcií týchto typov:

- a) hydrolyzačné,
- b) kondenzačné,
- c) polymerizačné,
- d) dehydratačné,
- e) iné (dekarboxylačné atď.) reakcie.

Celkove možno tento proces tvorby živice charakterizovať ako chemický dej, ktorý vychádza z furalu vzniknutého hydrolýzou pentózanov a z jeho polykondenzácie s fenolickou látkou prítomnou v reakčnej zmesi. Polykondenzácie sa aktívne zúčastňuje aj lignín, ktorý takto tvorí súčasť živického produktu.

Pri hydrolýze kukuričných oklaskov zriedenou HCl sa prítomné polysacharidy, pentózy a celulóza odbúrajú na jednoduché cukry. Rýchlosť hydrolýzy pentózanov je pri tom väčšia než rýchlosť hydrolýzy celulózy:

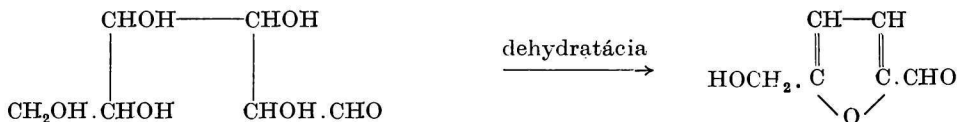


Pentózy sa za tepla a tlaku pôsobením kyselín dehydratujú na fural:



Takto získaný fural je schopný vytvárať kondenzačnou reakciou s fenolickou látkou živičný produkt fenol — aldehydového typu.

Hydrolytickému štiepeniu podlieha aj celulóza za vzniku glukózy. Táto sa po dehydratácii môže zúčastniť stavby makromolekúl živice ako ω -oxymetyl-fural:



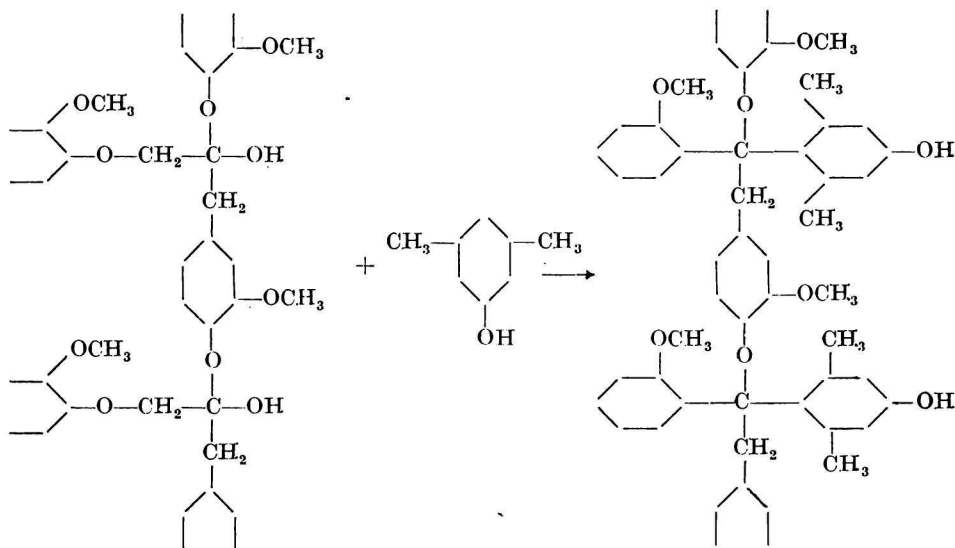
Za skúmaných podmienok sa však celulóza odbúra zväčša len na glukózu a časť jej zostane v reakčnom produkte [1]. Jej prítomnosť v lisovacej látke je hlavnou príčinou horších mechanických vlastností výliskov.

Dá sa predpokladať, že lignín sa v priebehu hydrolýzy čiastočne odbúra a v reakčnej zmesi zreaguje s prítomnými fenolickými látkami (pozri vzorce na str. 372).

Experimentálna časť

Svojím chemickým zložením sa kukuričné oklasky kvalitatívne nelíšia od zloženia drevín. Majú však podstatne vyšší obsah pentózanov. V priemernej vzorke kukuričných oklaskov o stanovenej vlhkosti 8,02 % sme určili tieto zložky, vyjadrené v percentách na sušinu:

pentózy (fural) podľa Krüger—Tollensa	46,06 %
celulóza podľa Kürschnera	24,30 %
lignín podľa Schorgera	16,20 %
fural vzniknutý hydrolýzou	25,03 %
vlhkosť	8,02 %



Použitý xylenol vyhovoval požiadavkám akosti podľa dočasných noriem Ministerstva chemického priemyslu (dodávateľ Stalinove závody, n. p., Most).

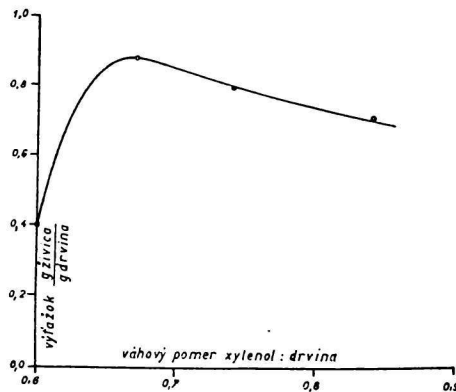
Pri experimentálnych prácach sme sledovali najvýhodnejší váhový pomer xylenolu v reakčnej zmesi vzhľadom na výťažok živice a fyzikálne vlastnosti vylisovaných látok. Pokusy sme robili pri teplote 150—160 °C a pretlaku 5—6 kg/cm² v autokláve z nehrdzavejúcej ocele, vyhrievanom nepriamou parou. Popri nepretržitom miešaní sme dodržiavali konštantnú reakčnú dobu 6 hodín, koncentráciu 0,5 N-HCl a pomer obsahu vody ku kukuričnej surovine 1 : 1.

Zložky podľa nižšie uvedeného zostavenia sa naraz pridali do autoklávu a nechali sa za spomenutých podmienok reagovať 6 hodín. Živičný produkt sa po oddelení od vodnej vrstvy premýval horúcou vodou v laboratórnom ramenovom hnetáku, aby sa zbavil zvyškov HCl a vo vode rozpustných látok. Termoplastická živica sa zbavila vody a vlhkosti sušením pri 110 °C.

Podmienky pokusov

Typ živice	A	B	C	D
Drvína kukuričných oklaskov, g	500	500	500	500
Voda, ml	500	500	500	500
Koncentrovaná HCl, ml	27,5	27,5	27,5	27,5
Váhový pomer xylenol : drvína	0,60	0,67	0,74	0,84
Tlak, kg/cm ²	5—6	6	5—6	5—6
Teplota, °C	140—150	155	140—160	140—150
Reakčná doba, hod.	6	6	6	6
Vzhľad živice	sypká, tvrdá	kompaktná, tvrdá	kompaktná, plastická	kompaktná, plastická
Farba živice	čierna	čierna	čierna	čierna

Závislosť výťažku živického produktu od váhového pomeru xylenolu k drvine znázorňuje graf 1, z ktorého je zrejmé, že najvýhodnejší pomer hlavných reakčných zložiek je v rozmedzí 0,65—0,7.



Graf 1. Závislosť výťažku živického produktu od váhového pomeru xylenol: drvina.

Zo získaných živíc sme pripravili lisovacie látky na laboratórnej valcovej hnetačke. Miešaná zmes o váhe ca 300 g mala toto zloženie:

- 45,86 % živice,
- 45,86 % drevnej múčky,
- 4,52 % hexametyléntetramínu,
- 2,44 % bezvodého Na_2CO_3 ,
- 1,32 % stearínu.

Valcová hnetačka bola parou vyhrievaná na teplotu 110 °C. Po rozomletí premiešanej zmesi na krížovom mlyňku na veľkosť zŕn 0,5—1 mm sme za lisovacej teploty 160 °C a tlaku 300 kg/cm² lisovali skúšobné telieska — tyčinky a doštičky o normalizovaných rozmeroch. Dodržiavali sme konštantnú lisovaciu dobu 10 minút. Lisovaciu formu sme potom v priebehu piatich minút chladili vodou. Skúšobné telieska vykazovali tieto hodnoty fyzikálnych vlastností:

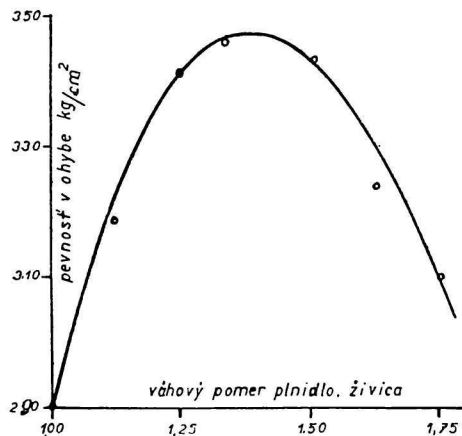
	A	B	C	D
Pevnosť v ohybe, kg/cm ²	388	314	282	—
Pevnosť v ohybe úderom, kg/cm ²	2,52	2,46	1,99	—
Elektrická pevnosť, kV/mm	7,21	12,40	11,50	10,50
Špecifický vnútorný izolačný odpor po 96 hod. v 80 % r. v., $\Omega \cdot \text{cm}$		7 · 10 ⁸		
Špecifický povrchový izolačný odpor po 96 hod. v 80 % r. v., $\Omega \cdot \text{cm}$		2,1 · 10 ¹⁰		
Nasiakavosť po 24 hod., %		1,07		
Odolnosť za tepla podľa				

Martensa, °C	80
Vrubová pevnosť úderom kgcm/cm ²	1,2
Tvrdosť podľa Brinella, kg/cm ²	3033

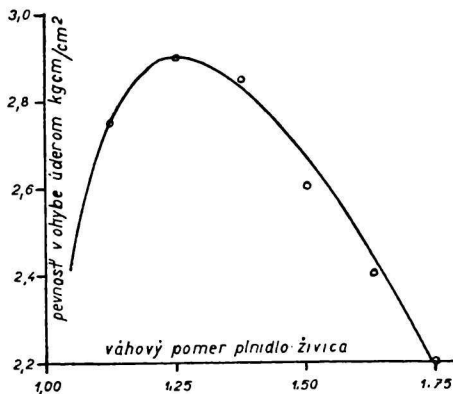
V priebehu ďalších prác sme zistili, že mechanické vlastnosti výliskov možno zlepšiť použitím optimálneho podielu plnidla v živici alebo modifikáciou lignofenolfuralového polykondenzátu bežným fenolformaldehydovým novolakom. Tieto závislosti sa skúmali so živicom vyrobenou v poloprevádzkovom meradle. Bolo potrebné použiť ju aj vtedy, keď bolo známe, že nemá optimálne vlastnosti len preto, lebo predstavovala množstvo dostatočujúce na zhotovenie veľkých sérií vzoriek.

Realizácia v pokusnej poloprevádzke

Pre vyskúšanie prípravy živíc vo väčšom meradle sme použili kyselinovzdorný autokláv s ohrevom nepriamou parou. Pri týchto pokusoch sme dodržiavali pracovný postup charakteristický pre živicu C. Z vyrobených živíc sme opäť zhotovili skúšobné telieska a preskúšali ich mechanické a elektrické vlastnosti. Podiel drevnej múčky ako plnidla do živice bol stupňovaný od pomeru 1,00 do 1,75. Krivky závislosti pevnosti v ohybe a pevnosti v ohybe úderom od príslušných váhových pomerov uvádza graf 2 a 3.



Graf. 2.



Graf. 3.

Graf 2. Závislosť pevnosti v ohybe od váhového pomeru plnidlo : živica.

Graf 3. Závislosť pevnosti v ohybe úderom od váhového pomeru plnidlo : živica.

Z grafov je zrejmé, že pre optimálne hodnoty pevnosti v ohybe a pevnosti v ohybe úderom najvýhodnejší je podiel plnidla v živici asi 1,3.

Ako sme už spomenuli, preskúšali sme aj možnosť zlepšenia mechanických vlastností modifikáciou lignoxylenolfuralového polykondenzátu fenolformaldehydovým novolakom. Pevnosť v ohybe takto spracovaných skúšobných teliesok (živica C s novolakom vo váhovom pomere 1 : 1 pri nezmenenom obsahu plnidla) stúpla o 76,3 % a pevnosť v ohybe úderom o 50 %.

Podľa skúseností pri poloprevádzkovej výrobe sa ukázalo výhodným niektoré reakčné podmienky pracovného postupu prispôsobiť pokusnému zariadeniu, najmä keď sa začalo pracovať v 600 l rotačnom autokláve. Živica o dobrých vlastnostiach sa v tomto zariadení vyrábala i z nemletej kukuričnej suroviny v pomere 1,35 : 1 dielu xylenolu pri koncentrácii HCl zvýšenej na dvojnásobok oproti jej laboratórne zistenému optimálnemu dávkovaniu. Pri tomto rozsahu pokusnej výroby sa živica premývala a sušila v otvorenom kotle s parným duplikátorom, opatrenom prívodom horúcej vody do spracovávanej živice, odpadom premývacej vody a spodným otvorom pre vypúšťanie živice. Reakčná zmes sa najprv jednu hodinu premiešavala za studena a len potom v priebehu ďalších 6—8 hodín sa vyhrievala asi na 170 °C pri tlaku asi 12 kg/cm². Vyhrievanie treba najmä spočiatku viesť opatrne, lebo môže dôjsť k samovoľnému rýchlemu stúpnutiu teploty a tlaku v autokláve v dôsledku exotermického charakteru prebiehajúcich reakcií. V prípade potreby možno nežiadúci pretlak uvoľniť bez vážnejšieho vplyvu na výsledné vlastnosti živice. Príprava živice je ukončená vtedy, keď odobraná vzorka dosiahne bod mäknutia (podľa Kraämmer—Sarnova) 60—65 °C. Ešte horúci živичný produkt sa pretlakom pár v autokláve pretlačí spodným otvorom do otvoreného kotla, kde sa premýva horúcou vodou (90—95 °C), aby sa odstránila voľná HCl. Živica sa potom suší za ustavičného miešania v tom istom zariadení. Vysušená živica po ochladnutí stvrdne na produkt, ktorý sa dá ľahko drviť a mlieť.

Vlastnosti vysušenej živice:

Špecifická váha pri 20 °C	1,5 ± 0,1 g/cm ³
Bod mäknutia K. S.	73 ± 5 °C
pH vodného výluhu	5—7

Takto upravenú živicu možno ďalej spracovať na lisovaciu látku za použitia obvyklých prísad v ťahových pomeroch, ako sú uvedené v časti zaoberajúcej sa prípravou lisovacích látok. Pri týchto poloprevádzkových zmesiach sa ukázalo výhodným zvýšiť obsah hexametyléntetramínu na 1/5 váhy živice.

Vlastnosti novej lisovacej látky poloprevádzkovej výroby Výskumného ústavu káblov a izolantov sú tieto:

Nasiakavosť po 24 hod., %	0,5
Nasiakavosť po 96 hod., %	1,4
Špecifická váha, g/cm ³	1,34
Sypná váha, g/l	500
Zmraštenie, %	0,7
Pevnosť v ťahu, kg/cm ²	180
Pevnosť v tlaku, kg/cm ²	1600
Pevnosť v ohybe, kg/cm ²	430
Pevnosť v ohybe úderom, kgcm/cm ²	2,7
Vrubová pevnosť úderom, kgcm/cm ²	1,5
Tvrdosť podľa Brinella, kg/cm ²	4 . 10 ³
Modul pružnosti v ťahu, kg/cm ²	8 . 10 ⁴
Odolnosť za tepla podľa Vicata, °C	179
Odolnosť za tepla podľa Martensa, °C	99
Zápalnosť, °C	459
Špecifický povrchový izolačný odpor po 96 hod. v 80 % r. v., Ω . cm	1,6 . 10 ¹¹

Špecifický povrchový izolačný odpor po 24 hod. vo vode, $\Omega \cdot \text{cm}$.	2.10 ⁸
Špecifický vnútorný izolačný odpor po 96 hod. v 80 % r. v., $\Omega \cdot \text{cm}$	5.10 ¹⁰
Špecifický vnútorný izolačný odpor po 24 hod. vo vode, $\Omega \cdot \text{cm}$	2.10 ¹⁰
Stratový činiteľ pri 50 Hz po 96 hod. v 80 % r. v., %	0,8
Stratový činiteľ pri 50 Hz po 24 hod. vo vode, %	1,0
Elektrická pevnosť po 96 hod. v 80 % relatívnej vlhkosti, kV/mm	12
Elektrická pevnosť po 24 hod. vo vode, kV/mm	6,5
Dielektrická konštanta pri 50 Hz po 96 hod. v 80 % r. v.	20
Prírastok na váhe po 150 hod. uložení v kyseline sírovej 30 % pri 20 °C, %	2,2
lúhu draselnom 15 %	7
kyseline dusičnej 10 %	2,5
acetóne	0,2
transformátorovom oleji	0,01

Súhrn

Opisuje sa laboratórna príprava a poloprevádzková príprava nového druhu umelej živice fenolfuralového typu získanej kyslou tlakovou hydrolyzou kukuřičných oklaskov (primárna reakcia) a súčasnou polykondenzáciou vzniknutého furalu s technickým xylenolom (sekundárna reakcia) v jednom stupni. Uvádza sa pravdepodobný chemizmus v procese tvorby živice.

Vylisované látky s drewnou múčkou ako plnidlom boli podrobené skúškam na fyzikálne vlastnosti. V porovnaní s vlastnosťami iných príbuzných liso-
vacích látok tvrditeľného typu zaostáva táto látka v niektorých mechanických vlastnostiach (norma ČSN 64 2001). Je však dobrým izolantom a jej výrobné náklady sú nízke. V tejto akosti možno ju použiť na výrobu menej náročných výliskov, kde sa nekladú veľké nároky na mechanické vlastnosti.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДНОГО КУКУРУЗНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ИСКУССТВЕННЫХ СМОЛ

Л. ХАТЕРНУХ, И. ШИМЕК

Исследовательский институт кабелей и изолянтов в Братиславе
Кафедра органической технологии Словацкой высшей технической школы
в Братиславе

Выводы

В работе описывается лабораторное и ползаводское приготовление нового сорта искусственной смолы фенолфуралового типа, получаемого при кислотом гидролизе сердцевин кукурузных початков под давлением (примарная реакция) и одновременной по-

ликонденсацией полученного фурала с техническим ксилолом (секундарная реакция) в одноступенчатой реакции. Приводится вероятный химизм процесса возникновения смолы.

Прессованные предметы, выполненные мукой из дерева, были исследованы в отношении их физических свойств. При сравнении со свойствами веществ подобного типа, в отношении некоторых механических особенностей, полученная смола является заотставшей (нормы ЧСН 64 2001). Все же является хорошим изолянтom и ее производственные затраты являются сравнительно низкими. В этом проведении можно ее применить для производства менее требовательных прессованных предметов, где не предъявляются большие требования, что касается механических особенностей.

Поступило в редакцию 12. 5. 1956 г.

VERWENDUNG VON MAISABFALLROHSTOFFEN ZUR ERZEUGUNG VON KUNSTSTOFFEN

L. CHATERNUCH, I. ŠIMEK

Forschungsinstitut für Kabel und Isolierstoffe in Bratislava

Lehrstuhl für organische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule in Bratislava

Zusammenfassung

Die Autoren beschreiben sowohl die laboratoriumsmässige, als auch die versuchsbetriebmässige Herstellung einer neuen Art Kunstharzes des Phenolfurfurol-Typs, welches durch saure Druckhydrolyse von entkörnten Maiskolben (primäre Reaktion) und gleichzeitige Polykondensation des entstehenden Furfurols mit technischem Xylenol (sekundäre Reaktion) in einer Stufe erhalten wird. Es wird der wahrscheinliche Chemismus bei der Bildung des Harzes angeführt.

Die gepressten Stoffe mit Holzmehl als Füllstoff wurden Prüfungen auf ihre physikalischen Eigenschaften unterworfen. Beim Vergleich mit den Eigenschaften anderer verwandter Presstoffe des härtbaren Typs ist der neue Kunststoff in einigen mechanischen Eigenschaften (Norm ČSN 64 2001) unterlegen. Er ist jedoch ein gutes Isoliermaterial und seine Erzeugungskosten sind niedrig. Mit seinen gegebenen Eigenschaften kann man diesen Kunststoff zur Erzeugung von weniger anspruchsvollen Pressstücken verwenden, wo man keine grossen Anforderungen an die mechanischen Eigenschaften stellt.

In die Redaktion eingelangt den 12. 5. 1956

LITERATÚRA

1. *Výskumná zpráva Výskumného ústavu káblov a izolantov VÚKI/74* (nepublikované).
2. Brown L. H., *Ind. Eng. Chem.* 44, 2673 (1952).
3. Reineck E. A., *Mod. Plast.* 29, 122 (1952).
4. Vajta L., *Az oldószeres kenőolajfinomítás*, Budapest.
5. Nikitin V. M., *Chimija drevesiny i celjulozy*, Leningrad 1951, 328.

Došlo do redakcie 12. 5. 1956