

УДК 678.5

О. А. Киселева, М. В. Чарина
(Уральский лесотехнический
институт)

А. С. Шубин
(Уральский научно-исследователь-
ский химический институт)

КОРРЕЛЯЦИОННЫЙ АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СВЯЗУЮЩЕГО ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ

Основными характеристиками промышленных марок фенолоформальдегидных олигомеров являются: температура каплепадения по Убеллоде, содержание свободного фенола, скорость желатинизации в смеси с уротропином [1]. Однако в практике получения прессматериала типа фенопластов, например, на основе древесной фенолоформальдегидной композиции [2] обнаруживались различные технологические и физико-механические свойства пресспорошков, изготовленных из этих композиций, а извлеченное из них связующее обладало одинаковыми указанными показателями.

Древесная фенолоформальдегидная композиция является продуктом процесса поликонденсации фенола и формальдегида в присутствии древесины с использованием соляной кислоты в качестве катализатора.

По-видимому, указанные показатели недостаточно отражали свойства связующего, представляющего собой в данном случае сложную систему из фенолоформальдегидного олигомера, некоторых веществ древесины и продуктов их гидролиза.

В связи с необходимостью исследования влияния свойств связующего древесной фенолоформальдегидной композиции на технологические свойства пресспорошков представлялось необходимым определить ряд приемлемых для этих целей характеристик связующего.

Процесс поликонденсации фенола и формальдегида в присутствии древесины проводили в лабораторном стальном реакторе емкостью 10 л с обратным холодильником при атмосферном давлении и температуре 98°C . Загрузка осуществлялась в следующем соотношении (вес.ч.): древесина - 100 (в виде опила сосны с размером частиц до 2 мм), фенол - 80, формальдегид - 25,6, соляная кислота - 4,35, вода - 700.

Полученную древесную фенолоформальдегидную композицию высушивали при комнатной температуре до влажности 5-7%. Связующее извлекали из нее ацетоном в аппарате Сокслета и сушили в тонком слое до постоянного веса при температуре не выше 80°C и вакууме 600 мм рт.ст. Рассчитывали содержание в композиции извлеченного ацетоном связующего и определяли температуру каплепадения, броуновое число, содержание гидроксильных групп, молекулярную массу, удельную рефракцию.

С целью приготовления пресспорошков древесную фенолоформальдегидную композицию при влажности 50% смешивали с отвердителем уротропином, окисью кальция, нигрозином, сушили до содержания летучих веществ не более 3% и стандартизировали. Пресспорошок перерабатывали в изделия методом горячего прессования. Стандартные образцы прессовали при удельном давлении 300 МПа и температуре 180°C . Технологические свойства пресспорошков оценивали показателями текучести по Рашигу и скорости отверждения по стандартному стаканчику [3].

В табл.1 приводятся характеристика связующего и технологические свойства пресспорошков, полученных из древесной фенолоформальдегидной композиции при одинаковой исходной рецептуре, но при различных режимах процесса поликонденсации.

В целях ограничения ряда показателей связующего, а главное, выделения определяющих характеристик, провели анализ связи между ними. Для этого с помощью ЭВМ "Проминь" были вычислены коэффициенты парной корреляции между всеми приведенными в табл.1 показателями связующего [4] Z_{ij} :

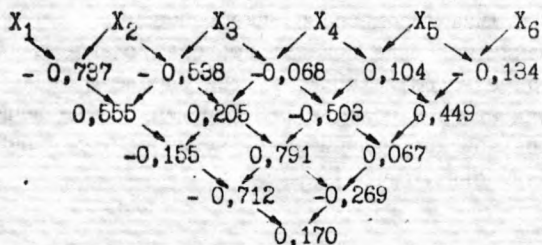
¹ В экспериментальной части работы принимали участие И.И.Перескокова, Л.И.Степанова.

Электронный архив УГЛТУ

Т а б л и ц а 1

Характеристика связующего и технологические свойства пресспорошка

Связующее				Пресспорошок			
Выход экстрагиреваемой ацетоном фракции, %	Температура каплепадения, °С	Бромное число, г/100г	Содержание ОН-групп, %	Молекулярная масса	Удельная рефракция, а/г см ³ /г	текущая вязкость по Рашигу, мм	скорость отверждения, с
X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆		
42,9	110,8	29,2	12,61	458	0,2819	138	120
42,3	121,2	22,7	13,10	636	0,2757	140	60
43,7	103,5	24,5	12,50	559	0,2484	140	60
43,8	102,3	25,2	12,74	550	0,2463	145	90
41,8	110,0	27,0	12,79	611	0,2717	145	90
45,0	104,0	31,8	12,72	650	0,2766	130	90
44,5	108,5	28,7	14,06	655	0,3010	140	90
38,8	124,0	19,9	12,88	876	0,2977	131	60
43,0	122,0	21,3	13,13	678	0,2912	113	70
43,4	109,0	23,1	13,88	585	0,2962	143	65
11	42	25,0	14,50	671	0,3080	143	80
39,7	110,0	26,2	15,00	620	0,2972	135	85
43,5	112,0	23,3	14,58	550	0,2968	134	95
47,5	72,0	29,2	13,10	325	0,3356	138	120
43,7	98,0	24,5	12,50	559	0,2876	140	60
42,3	104,0	22,7	12,10	606	0,2892	140	60



Для проверки доверительного коэффициента корреляции проводили вычисление значения критерия Стьюдента

$$t = \frac{r_{ij} \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r_{ij}^2}}$$

и сравнивали его с табличным значением. Оценка коэффициентов корреляции приводится в табл.2, где звездочкой отмечены коэффициенты, значимые при уровне значимости 0,05.

Т а б л и ц а 2

Оценка коэффициентов корреляции при $t_{\text{табл}} = 2,14$ 4

Коэффициент парной корреляции	Критерий Стьюдента	Коэффициент парной корреляции	Критерий Стьюдента
$r_{1;2}$	-4,081	$r_{2;6}$	-1,045
$r_{1;3}$	2,496	$r_{3;4}$	-0,255
$r_{1;4}$	-0,587	$r_{3;5}$	-2,178
$r_{1;5}$	-3,795	$r_{3;6}$	0,251
$r_{1;6}$	0,645	$r_{4;5}$	0,391
$r_{2;3}$	-2,389	$r_{4;6}$	1,880
$r_{2;4}$	0,784	$r_{5;6}$	-0,506
$r_{2;5}$	4,838		

Как видим, предполагаемый линейный характер связи не противоречит результатам статистической обработки только для коэффициентов парной корреляции $r_{1;2}$, $r_{1;3}$, $r_{1;5}$, $r_{2;3}$, $r_{2;5}$, $r_{3;5}$.

Особенно тесная связь обнаружена между величинами X_1 (выход экстрагируемой ацетоном фракции) и X_5 (молекулярная масса), а также X_2 (температура каплепадения) и X_5 . По-видимому, для исследуемого связующего способность растворяться в ацетоне и температура каплепадения определяются молекулярной массой.

Поскольку оба показателя (X_1 и X_2) связаны с молекулярной массой (X_5), они были исключены из ряда необходимых для характеристики связующего, а показатель молекулярной массы оставлен.

Вместе с тем, проведенный корреляционный анализ не подтвердил наличия линейной связи между молекулярной массой (X_5) и содержанием гидроксильных групп (X_4), а также удельной рефракцией (X_6). По-видимому, это объясняется тем, что экстрагируемое ацетоном связующее содержит фрагменты лигнина древесины, как это было показано [5] методами ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Таким образом, рекомендуется определять для олигомера древесной фенолоформальдегидной композиции величины, которые характеризуют его независимо друг от друга, а именно: содержание гидроксильных групп, молекулярную массу и коэффициент рефракции.

Литература

1. Фенольные смолы. Каталог. Черкассы, изд. КНИИХТ, 1974.
2. Красносельов Б.К., Попова Г.И. Способ получения древесной фенолоформальдегидной прессовочной композиции. Авт. свид. № 180333 с приор. от 6 сент. 1963 г. — "Изобретения, промышленные образцы, товарные знаки", 1966, № 7.
3. Массы прессовочные фенольные. ГОСТ 5689-73. М., Изд-во стандартов, 1974.
4. Пустыльник Е.И. Статистические методы анализа и обработки наблюдений. М., "Наука", 1968.
5. Киселева О.А. Исследование связующего, образующегося в процессе поликонденсации фенола и формальдегида в разбавленном водном растворе с кислым катализатором в присутствии древесины. Дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. Свердловск, УЛТИ, 1974.