

с достаточно высокой точностью, исходя из тепловой активности материала, определенной неразрушающим методом.

Выводы

1. С увеличением объемной концентрации полистирола в модифицированной древесине возрастает плотность материала и его тепловая активность. При помощи методов теории обобщенной проводимости определено, что при увеличении объемной концентрации полистирола в материале от 0 до максимально возможной (57,4%) тепловая активность модифицированной древесины березы возрастает в 1,5 раза.
2. Установлена регрессионная зависимость между плотностью материала (ρ), объемными концентрациями полистирола и воздуха в нем ($V_{\text{по.}}$, $V_{\text{вз.}}$), с одной стороны, и тепловой активностью материала (A), с другой стороны.
3. Тесная связь между ρ , $V_{\text{по.}}$, $V_{\text{вз.}}$ и A (коэффициент корреляции равен 0,97) указывает на перспективность использования A для диагностики свойств и структурных элементов модифицированной полистиролом древесины.

УДК 678.6:541.127

А.А.Эльберт, Б.В.Рощаков,
Л.П.Коврижных, Т.Л.Грибова
(Ленинградская лесотехническая академия)

КИНЕТИКА ОТВЕРЖДЕНИЯ СВЯЗУЮЩЕГО НА ОСНОВЕ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ И ЛИГНОСУЛЬФОНАТА

В последнее время в производстве древесностружечных плит применяют связующее, в состав которого наряду с карбамидоформальдегидной смолой входят технические лигносульфонаты. Содержание лигносульфонатов в таком связующем при использовании в качестве катализатора отверждения хлористого аммония не превышает 5...10%. Дальнейшее увеличение количества лигносульфонатов приводит к замедлению процесса отверждения связующего и, как следствие, к снижению прочности и водостойкости плит [1].

Для увеличения скорости и степени отверждения совмещенного связующего в его состав в качестве катализатора вводили персульфат аммония, так как он увеличивает скорость отверждения карбамидоформальдегидных смол [2] и, взаимодействуя с

лигносульфоновым комплексом как в кислой, так и в щелочной средах [3], может способствовать осуществлению совместной поликонденсации компонентов связующего. Проведенные в УГА им.

С.М.Кирова исследования показали, что применение персульфата аммония повышает реакционную способность лигносульфоната, благодаря чему его содержание в связующем может быть увеличено до 30%.

Цель настоящих исследований - изучение кинетики процесса отверждения связующего на основе карбамидоформальдегидной смолы и технических лигносульфонатов. Знание кинетики процесса отверждения позволит теоретически обосновать выбор состава связующего, обеспечивающего получение древесностружечных плит с высокими показателями физико-механических свойств и пониженной токсичностью.

Для приготовления совмещенного связующего использовали карбамидоформальдегидную смолу КФ-МТ 65-процентной концентрации и лигносульфонат на *Ca-Na* основании в виде 40-процентного раствора, имеющего pH 4,5. Перед смешиванием смолы с лигносульфонатом в последний вводили катализатор отверждения. Содержание лигносульфоната составляло 30% от массы связующего в пересчете на сухое вещество. Для изменения pH лигносульфоната использовали 10-процентный водный раствор *NaOH*. Приготовленные композиции связующего имели концентрацию 60%, вязкость 24 с по ВЗ-4.

Кинетику отверждения совмещенного связующего и карбамидоформальдегидной смолы исследовали по одновременному изменению количества метилольных групп и свободного формальдегида в процессе тепловой обработки при температуре 100°C. В качестве катализатора отверждения применяли персульфат аммония в количестве 2% от массы абсолютно сухого связующего, а также для сравнения хлористый аммоний. Сумму метилольных групп и свободного формальдегида определяли йодометрически [4], содержание свободного формальдегида - сульфитным методом [5] с использованием потенциометрического титрования.

Результаты экспериментов приведены на рис. 1, 3. Количество метилольных групп и свободного формальдегида как в карбамидоформальдегидной смоле, так и в совмещенном связующем снижается с увеличением продолжительности тепловой обработки, но при этом характер их изменения зависит от состава исследуемого связующего.

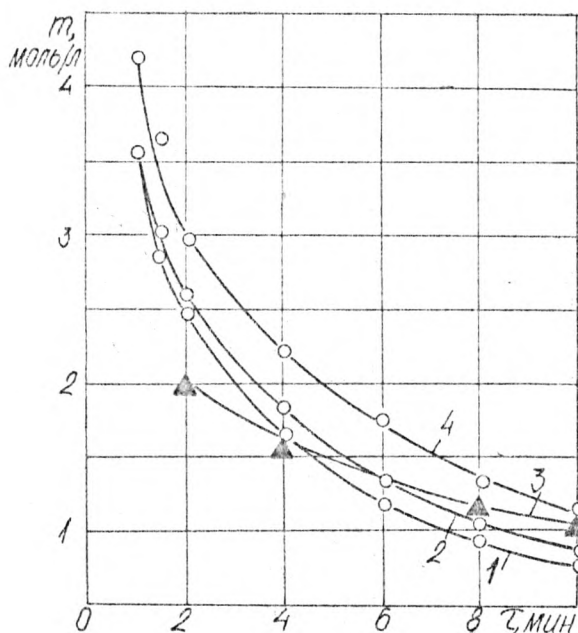


Рис.1. Кинетические кривые изменения количества метилольных групп m в зависимости от продолжительности обработки:

- 1 - 70% КФ-МГ + 30% ЛС (рН = 4,5) + 2% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$;
- 2 - 100% КФ-МГ + 2% NH_4Cl ;
- 3 - 70% КФ-МГ + 30% ЛС (рН = 4,5) + 2% NH_4Cl ;
- 4 - 70% КФ-МГ + 30% ЛС (рН = 6,0) + 2% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$;

На основании полученных экспериментальных данных определили порядок реакции и константы скорости изменения количества метилольных групп и свободного формальдегида в исследуемых связующих. Для этого, используя формулы для расчета констант скорости по первому и второму порядку, рассчитали значения $\ln(a/a-x)$ и $x/a(a-x)$, где a - начальная концентрация, $(a-x)$ - текущая концентрация, а затем построили графики их зависимости от продолжительности тепловой обработки (рис.2,4).

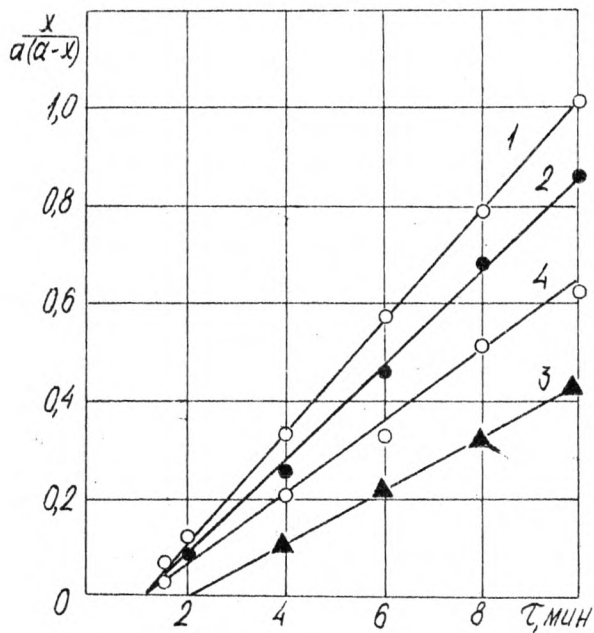


Рис. 2. Графическое определение порядка реакции и констант скорости изменения количества мегильных групп:

- 1 - 70% КФ-МГ + 30% ЛС (pH = 4,5) + 2% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
- 2 - 100% КФ-МГ + 2% NH_4Cl ;
- 3 - 70% КФ-МГ + 30% ЛС (pH = 4,5) + 2% NH_4Cl ;
- 4 - 70% КФ-МГ + 30% ЛС (pH = 6,0) + 2% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

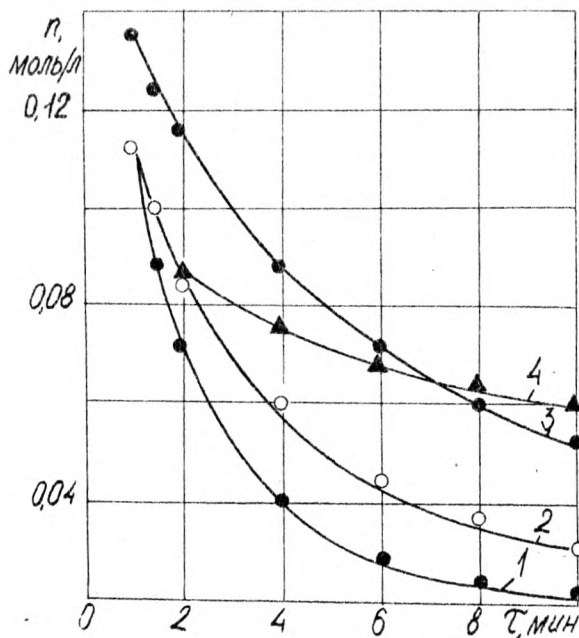


Рис. 3. Кинетические кривые изменения количества свободного формальдегида n в зависимости от продолжительности обработки:

- 1 - 70% КФ-МТ + 30% ЛС (рН = 6,0) + 2% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$;
 2 - 70% КФ-МТ + 30% ЛС (рН = 4,5) + 2% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$;
 3 - 100% КФ-МТ + 2% NH_4Cl ;
 4 - 70% КФ-МТ + 30% ЛС (рН = 4,5) + 2% NH_4Cl

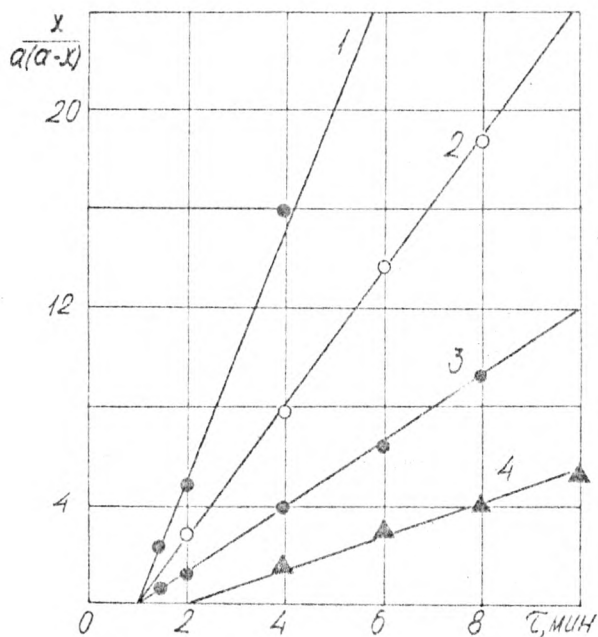


Рис. 4. Графическое определение порядка реакции и констант скорости изменения количества свободного формальдегида:

- 1 - 70% КФ-МГ + 30% ЛС (рН = 6,0) + 2% $(NH_4)_2 S_2 O_8$;
- 2 - 70% КФ-МГ + 30% ЛС (рН = 4,5) + 2% $(NH_4)_2 S_2 O_8$;
- 3 - 100% КФ-МГ + 2% $NH_4 Ce$;
- 4 - 70% КФ-МГ + 30% ЛС (рН = 4,5) + 2% $NH_4 Ce$

Электронный архив УГЛТУ

Определение порядка реакции как по метилольным группам, так и по формальдегиду показало, что после одной минуты термообработки их изменение происходит по второму порядку. По наклону полученных прямых (см. рис. 2) определили константы скорости изменения метилольных групп и свободного формальдегида в изучаемых связующих (табл. I).

Таблица I
Константы скорости процесса отверждения

Состав связующего	Константа скорости $K \cdot 10^4$, л/(моль), рассчитанная по изменению	
	$-CH_2OH$	CH_2O
100% КФ-МТ + 2% NH_4Cl	0,16	2,2
70% КФ-МТ + 30% ЛС (рН = 4,5) + 2% NH_4Cl	0,09	1,1
70% КФ-МТ + 30% ЛС (рН = 4,5) + 2% $(NH_4)_2S_2O_8$	0,18	4,6
70% КФ-МТ + 30% ЛС (рН = 6,0) + 2% $(NH_4)_2S_2O_8$	0,12	8,3

Сравнение констант скорости (см. табл. I) показало, что применение хлористого аммония в качестве катализатора отверждения связующего, содержащего 70% карбамидной смолы и 30% лигносульфоната, неэффективно. Скорость реакции по метилольным группам и свободному формальдегиду в этом случае уменьшается в два раза по сравнению с карбамидоформальдегидной смолой. В то же время введение персульфата аммония в состав совмещенного связующего не только не снижает скорость реакции по метилольным группам, но и более чем в два раза увеличивает ее по свободному формальдегиду. Однако при использовании персульфата аммония связующее, содержащее 30% лигносульфоната с рН, равной 4,5, имеет жизнеспособность 3 ч, что затрудняет технологический процесс производства древесностружечных плит.

Для увеличения жизнеспособности совмещенного связующего рН раствора лигносульфоната перед смешиванием повысили до 6,0, благодаря чему жизнеспособность увеличилась до 8 ч; при этом время желатинизации составило 80 с. Изучение кинетики отверждения такого связующего показало, что скорость изменения мети-

лельных групп несколько снизилась, но в то же время резко возросла скорость уменьшения количества свободного формальдегида. Полученные результаты указывают на целесообразность использования связующего, в состав которого входит 30% лигносульфоната с рН, равной 6,0, так как незначительное снижение скорости изменения метилольных групп компенсируется увеличением жизнеспособности и резким снижением содержания свободного формальдегида в отвержденном связующем.

Изучение свойств древесностружечных плит, изготовленных на основе разработанного связующего (табл.2), показало, что его применение не снижает показателей физико-механических свойств по сравнению с показателями плит на основе карбамидоформальдегидной смолы, но при этом позволяет снизить их токсичность.

Таблица 2
Свойства древесностружечных плит

Состав связующего	Режим прессования		σ_{432} , МПа	σ_{\perp} , МПа	Н, %	W, %	СН ₂ O, мг/мл
	t, °C	t/мм					
70% КФ-МГ +	150	0,35	22,5	0,41	25,4	76,6	0,0034
+ 30% ЛС (рН =	150	0,40	26,0	0,41	23,6	75,8	0,0043
= 6,0) +	150	0,50	26,0	0,51	26,0	75,8	0,0165
+ 2% (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	140	0,40	23,8	0,40	22,8	76,1	0,0034
100% КФ-МГ +	150	0,35	21,8	0,40	22,7	76,3	0,0093
2% NH ₄ Сl							

Таким образом, проведенные исследования показали эффективность введения в состав связующего на основе карбамидоформальдегидной смолы 30% лигносульфоната при использовании в качестве катализатора отверждения персульфата аммония. Применение со вмещенного связующего позволяет сократить расход карбамидоформальдегидной смолы и получить древесностружечные плиты с пониженной токсичностью.

Литература

1. Доронин Ю.Г., Кондрагьев В.П., Герасимова В.П. Снижение расхода карбамидных связующих в производстве древесностружечных плит // Деревообрабатывающая промышленность, 1983. - № 3. - С.11-13.

2. Рошмаков Б.В., Эльберт А.А. Кинетика и механизм отверждения карбамидных смол в присутствии инициаторов свободно-радикального типа // Лесной журнал, 1982. - № 1. - С.97-103.
3. Лигнины / Под ред. К.В. Саркянена, К.Х. Лодвига. - М.: Лесная промышленность, 1975. - С.365-366.
4. Кастерина Т.Н., Калинина Л.С. Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс. - М.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит., 1963. - С.284.
5. Цвасман А.Б. Аналитический контроль в производстве карбамидных смол. - М.: Лесная промышленность, 1973. - С.134.

УДК 674.817-41

П.А.Хотилович, В.М.Гедьо
(Ленинградская лесотехническая академия)

ПОВЫШЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ СВЯЗУЮЩЕГО НА ОСНОВЕ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ ДЛЯ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

Применение в составах связующего модифицированных лигносульфонатов (ЛМС) позволяет значительно уменьшить содержание карбамидоформальдегидной смолы в древесностружечных плитах [1]. Данные исследований проверены в промышленных условиях при изготовлении партии древесностружечных плит [2].

Модификация лигносульфонатов путем введения в лигносульфоновый комплекс ионов алюминия усложняет его структуру [3], а также приводит к снижению pH. Это объясняется тем, что ионы металла несут положительные заряды, которые притягивают к себе неподеленные электронные пары молекул воды. При взаимодействии молекулы воды с положительно заряженным ионом металла происходит поляризация связи O - H, и в результате молекула воды становится более кислотной, чем молекула воды в толще растворителя. Вследствие этого гидратированный ион металла обладает свойствами источника протонов.

При совмещении карбамидоформальдегидной смолы и модифицированных лигносульфонатов через 1,5...2 ч наблюдается увеличение вязкости связующего. В качестве веществ, замедляющих этот процесс, нами были использованы уротропин, карбамид, меламина и аммиачная вода [4].