

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ОКИСЛЕНИЯ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ ПЕРСУЛЬФАТОМ АММОНИЯ НА СВОЙСТВА СОВМЕЩЕННОГО СВЯЗУЮЩЕГО

*Исследована кинетика разложения персульфата аммония в растворах лигносульфонатов различных варочных оснований. Рассчитаны константы скорости и энергия активации этого процесса. Показано, что продолжительность окисления лигносульфонатов оказывает влияние на их способность связывать формальдегид при совместном отверждении с карбамидной смолой*

Лабораторные и промышленные испытания показали, что лигносульфонаты, обработанные персульфатом аммония, могут использоваться в композиции карбамидного связующего для ДСП взамен 20...30% синтетической смолы [1, 2]. При окислении лигносульфонатов увеличивается содержание реакционных групп: гидроксильных (как фенольных, так и алифатических), карбонильных и карбоксильных, проходят процессы десульфирования и деметоксилирования, а также радикальной полимеризации. В результате удается провести совместное отверждение карбамидоформальдегидной смолы с лигносульфонатами. Было установлено, что при отверждении совмещенного связующего выделяющийся формальдегид может связываться окисленным лигносульфонатом, поэтому существует реальная возможность снижения токсичности готовых плит [3].

Целью данной работы является определение условий окисления, при которых макромолекулы лигносульфонатов в большей степени способны к реакции взаимодействия с карбамидной смолой. Это возможно обеспечить в том случае, когда реакция конденсации окисленных фрагментов лигносульфонового комплекса проходит при горячем прессовании ДСП, но не раньше. В работе изучали разложение персульфата аммо-

# Электронный архив УГЛТУ

ния в лигносульфонатах различного основания: ЛС<sub>Ca-Na</sub> (Сясьского ЦБК), ЛС<sub>NH<sub>4</sub></sub> (Балахнинского ЦБЗ), ЛС<sub>Na</sub> (Сложского ЦБК). Концентрация лигносульфонатов 10%. Количество персульфата аммония в ЛС<sub>Ca-Na</sub> 5%, в ЛС<sub>NH<sub>4</sub></sub> и ЛС<sub>Na</sub> – по 3,5% от массы абсолютно сухого ЛС. Концентрацию  $(NH_4)_2 S_2 O_8$  в водном растворе и растворе лигносульфонатов определяли перманганатометрическим методом [4] в зависимости от времени выдержки окисленных лигносульфонатов при температуре 20 и 60 °С. С помощью методов формальной кинетики [5] рассчитывали значения констант скорости и энергии активации процесса разложения персульфата аммония (табл. 1). Одновременно с определением концентрации  $(NH_4)_2 S_2 O_8$  в растворах лигносульфонатов измеряли концентрацию водородных ионов.

Таблица 1

Кинетические характеристики разложения  $(NH_4)_2 S_2 O_8$  в растворе лигносульфонатов

Среда	Количество $(NH_4)_2 S_2 O_8$ , %	Константы скорости $10^4, c^{-1}$ , при температуре, °С		Энергия активации, кДж/моль
		20	60	
ЛС <sub>Ca-Na</sub>	3,5	0,30	8,5	74
	5,0	0,35	8,8	87
ЛС <sub>NH<sub>4</sub></sub>	3,5	0,55	10,3	61
ЛС <sub>Na</sub>	3,5	0,45	9,2	63
Разложение $(NH_4)_2 S_2 O_8$ в воде [6]	6,0	-	0,5	120

Результаты определения остаточного содержания персульфата аммония в растворах лигносульфонатов показали, что в течение 5...6 ч  $(NH_4)_2 S_2 O_8$  при температуре 20 °С разлагается практически полностью (рис. 1) и реакция проходит по 1 порядку, т.е. зависимость  $\ln \frac{C}{C_0}$  (C – текущая

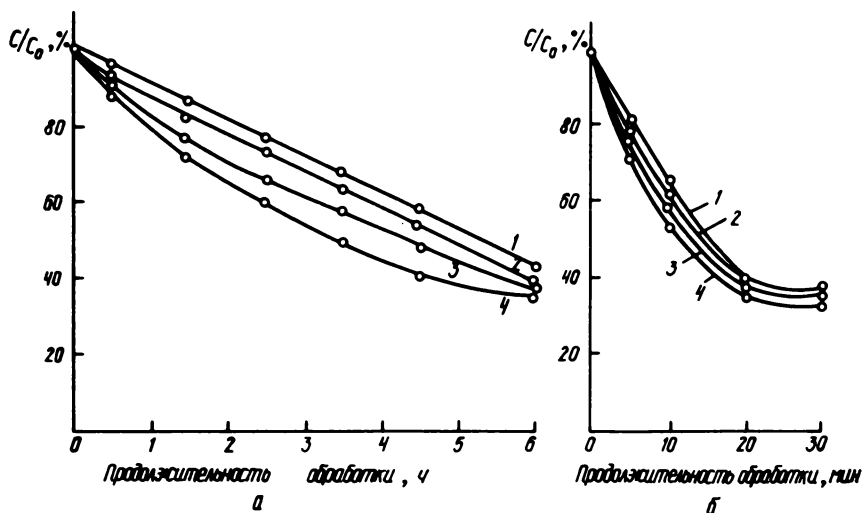


Рис. 1. Разложение персульфата аммония в растворе лигно-сульфонатов при температурах 20 (а) и 60 °С (б):

- 1 - ЛС<sub>Ca-Na</sub> + 5%  $(NH_4)_2 S_2 O_8$ ; 2 - ЛС<sub>Ca-Na</sub> + 3,5%  $(NH_4)_2 S_2 O_8$ ;  
 3 - ЛС<sub>Na</sub> + 3,5%  $(NH_4)_2 S_2 O_8$ ; 4 - ЛС<sub>NH₄</sub> + 3,5%  $(NH_4)_2 S_2 O_8$

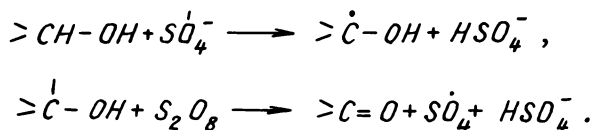
концентрация  $(NH_4)_2 S_2 O_8$ ;  $C_0$  - начальная концентрация) от времени представляет прямую линию.

Следовательно, при температуре 20 °С за это время в растворе лигносульфонатов интенсивно проходит реакция окисления. Наиболее устойчивым к окислению оказался лигносульфонат на кальцийнатриевом основании, поэтому было необходимо увеличить концентрацию персульфата аммония до 5%, чтобы обеспечить требуемую скорость отверждения совмещенного связующего на основе карбамидной смолы с 20% окисленных лигносульфонатов. При повышении температуры раствора ЛС до 60 °С разложение персульфата аммония практически заканчивается за 30 мин. Следует отметить, что этот процесс проходит в растворах лигносульфонатов значительно быстрее, чем в водном растворе (см. табл. 1). Так, при температуре 60 °С константы скорости реакции разложения  $(NH_4)_2 S_2 O_8$  в растворе лигносульфонатов почти в 20 раз превышают значения этого показателя для водного раствора

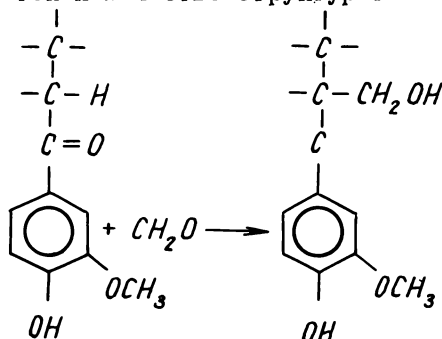
# Электронный архив УГЛТУ

персульфата аммония. Это указывает на высокую реакционную способность лигносульфонатов по отношению к пероксидам.

В водном растворе персульфат аммония разлагается с образованием радикалов  $S\dot{O}_4^-$  [7]:  $S_2O_8^{2-} \rightarrow 2S\dot{O}_4^-$ . В присутствии гидроксилсодержащих соединений взаимодействие персульфата происходит по схеме [8]:



Исследования показали, что в окисленных персульфатом аммония лигносульфонатах происходит значительное увеличение количества карбонильных и карбоксильных групп [3]. При этом увеличивается количество структур типа 1.



Они в свою очередь могут реагировать с формальдегидом с образованием метилольных групп [9]. Кроме того, формальдегид может реагировать с незамещенным атомом водорода в бензольном кольце по типу фенольных смол. Но следует учитывать протекание реакций радикальной полимеризации и конденсации окисленных фрагментов лигносульфонового комплекса, что уменьшает вероятность связывания лигносульфонатом формальдегида, выделяющегося при отверждении карбамидной смолы. При этом важную роль играет время действия персульфата на лигносульфонаты.

Исследования показали, что в течение часа после обработки ЛС персульфатом аммония разлагается 20% первона-

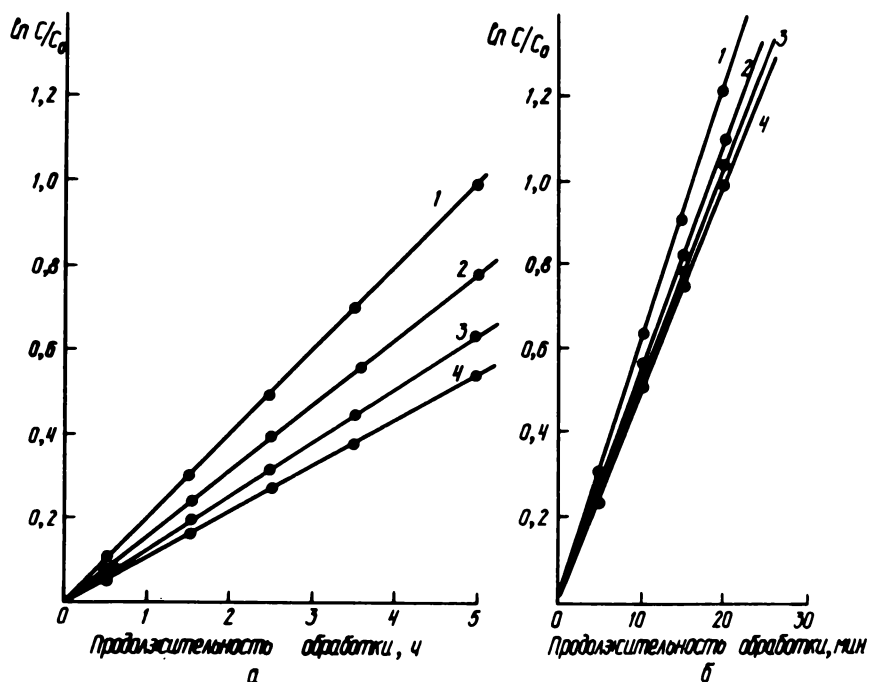


Рис. 2. Разложение персульфата аммония в растворе лигносульфонатов в координатах химического уравнения 1 порядка при температурах 20 (а) и 60 °С (б):

1 - ЛС<sub>NH<sub>4</sub></sub> + 3,5% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>; 2 - ЛС<sub>Na</sub> + 3,5% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>; 3 - ЛС<sub>Ca-Na</sub> + 5% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>; 4 - ЛС<sub>Ca-Na</sub> + 3,5% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

чального количества пероксида (рис. 1, 2). После 4 ч выдержки при 20 °С в растворе ЛС остается менее 50% введенного количества персульфата. Рассматривали свойства совместенного связующего с 20% лигносульфонатов, окисленных в течение 1 и 4 ч (табл. 2). В связующем, отвержденном при 100 °С в течение 5 мин, с увеличением продолжительности окисления ЛС отмечено увеличение содержания свободного формальдегида для всех композиций, особенно для связующего с ЛС<sub>NH<sub>4</sub></sub>. Тем самым подтверждается предположение о снижении реакционной способности лигносульфонатов при длительной выдержке после окисления по отношению к формальдегиду при отверждении связующего.

Таблица 2

Физико-химические свойства карбамидного связующего с 20% лигносульфонатов

Вид лигносульфонатов	Содержание $(NH_4)_2S_2O_8$ , %	Время выдержки, ч	Величина pH раствора		Время желатинизации при 100 °С, с	Содержание водорастворимых веществ в отвержденном связующем, %	Содержание свободного $CH_2O$ в отвержденном связующем, %
			ЛС	связующего			
ЛС <sub>Ca-Na</sub>	5	1	4,8	5,3	95	20,7	0,46
		4	3,9	4,8	94	20,1	0,48
ЛС <sub>NH<sub>4</sub></sub>	3,5	1	4,5	5,2	84	22,3	0,32
		4	4,0	5,2	89	23,0	0,36
ЛС <sub>Na</sub>	3,5	1	4,2	4,6	90	23,2	0,46
		4	3,35	3,9	90	23,5	0,51
Контроль:							
			-	-	72	24,1	0,57
			-	5,4			

Таблица 3

Свойства древесностружечных плит с лигносульфонатами<sup>х</sup>

Лигносульфонаты	Количество (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> в ЛС, %	Вы- держка окис- лительного ЛС, ч	Плот- ность, кг/м <sup>3</sup>	Предел прочности, МПа		Набу- хание за 24 ч, %	Эмис- сия CH <sub>2</sub> O, мг/100 г
				при растя- жении статиче- ском изгибе	при растя- жении перпенди- кулярно поверхно- сти		
ЛС <sub>Ca-Na</sub>	5	1	740	27,3	0,70	16,5	19,9
		4	745	28,0	0,65	17,0	23,5
ЛС <sub>NH<sub>4</sub></sub>	3,5	1	752	25,3	0,63	19,4	15,6
		4	748	24,7	0,57	19,8	21,0
ЛС <sub>Na</sub>	3,5	1	747	25,0	0,66	17,4	17,6
		4	750	24,8	0,60	17,8	22,8
Контроль: 100% КФ-МТ + +1% NH <sub>4</sub> Cl	-	-	746	25,3	0,61	22,4	28,4

<sup>х</sup> Содержание ЛС в связующем наружного слоя 15, внутреннего слоя - 20%.

Скорость и степень отверждения связующего практически не изменились.

Были изготовлены древесностружечные плиты, содержащие в связующем наружных слоев 15, во внутреннем - 20% ЛС, окисленных персульфатом аммония в течение 1 и 4 ч. Температура прессования 160 °С, его продолжительность 0,3 мин/мм. Полученные плиты после кондиционирования испытывали по ГОСТ 10634-78. Эмиссию формальдегида определяли по видеоизмененной методике *WKI*: после выдержки плит при 60 °С в течение 4 ч. Концентрацию  $CH_2O$  в растворе воды определяли фотокалориметрически с ацетилацетоном. Данные испытаний плит показали (табл. 3), что при использовании в композиции связующего лигносульфонатов, окисленных персульфатом аммония, имеет значение время их выдержки. Его увеличение с 1 до 4 ч привело к росту эмиссии формальдегида из ДСП на 25...30%.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при использовании карбамидного связующего лигносульфонатов, окисленных персульфатом аммония, целесообразно применять лигносульфонаты в первые 2 ч после их окисления. В этом случае достигается более ощутимый положительный эффект.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Исследование замещения карбамидных смол техническими лигносульфонатами в древесностружечных плитах/Л.П. Коврижных, А.П. Штембах, И.Ф. Козловский, А.А. Эльберт//Изв. вузов. Лесной журнал, 1987. № 6, С. 75-79.
2. Изучение свойств связующего на основе карбамидоформальдегидной смолы с техническим лигносульфонатом/А.А. Эльберт, Л.П. Коврижных, А.П. Штембах, И.Ф. Козловский, С.И. Максимович//Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. Свердловск, 1987. С. 3-11.
3. Эльберт А.А., Коврижных Л.П., Козловский И.Ф. Влияние персульфата аммония на отверждение карбамидных смол, совмещенных с лигносульфонатами//Химия древесины, 1988. № 1. С. 90-94.
4. Перекись водорода и перекисные соединения/Под ред. Позина М.Е. М.; Л.: Гос. научн.-техн. изд. хим. литературы, 1951. 475 с.



5. Лейдлер К. Кинетика органических реакций. М.: Мир, 1966, 347 с.

6. Клуге З.Э., Золднерс Ю.А. Особенности разложения персульфата аммония в древесине // Химия древесины, 1984, № 6. С. 91–96.

7. *Kolthoff J.M., Miller J.K. The Chemistry of Persulfate. I The Kinetics and Mechanism of Decomposition of the Persulfate Ion in Aqueous Medium // Journal of the American Chemical Society, 1951. 73. № 7. P.3055-3059.*

8. Кисленко В.Н., Берлин А.А. Исследование взаимодействия персульфата с оксиэтилцеллюлозой // Журнал прикладной химии, 1980, 53, № 9. С. 2069–2073.

9. *Ayla C., Nimz H. Die Verwendung von Alblaugenlignin bei der Herstellung von Holzwerkstoffen // Holz als Roh- und Werkstoff, 1984. 42. № 11. S. 415-419.*

УДК 678.652'41'21:547.281.1 В.К. Фуки, Т.Т. Галаева,  
М.А. Северьянова,  
М.Л. Кербер  
(Московский химико-технологический институт)

## ВЫДЕЛЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА В ПРОЦЕССЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

*Рассмотрены процессы, приводящие к выделению формальдегида при отверждении КФО. Установлено, что формальдегид может выделяться в результате десорбции с частиц олигомера, на которых он адсорбируется во время синтеза. Рассмотрены факторы: полярность молекул олигомера, ионная сила раствора и рН среды, влияющие на процесс смещения равновесия между адсорбированным и свободным формальдегидом*

Выделение свободного формальдегида (СФ) существенно ограничивает область применения материалов, полученных на основе формальдегидсодержащих олигомеров. Это, в частно-