

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-

сти, относится и к древесностружечным плитам (ДСП), при производстве которых используются карбамидоформальдегидные олигомеры (КФО). Следует отметить, что эмиссия формальдегида из ДСП наблюдается на достаточно высоком уровне в течение длительного времени [1].

В настоящей работе была предпринята попытка снизить содержание СФ при отверждении КФО (КФ-МТ ГОСТ 14231-78) путем введения в раствор олигомера перманганата калия. Отверждение проводили при 20 °С в присутствии отвердителей кислотного типа -  $H_2SO_4$  и  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  при  $pH = 4,1$ . Содержание СФ и метилольных групп определяли по методике [2]. За изменением вязкости раствора КФО в процессе отверждения наблюдали при помощи прибора "Reotest-2" по методике, предложенной в работе [3].

При введении в раствор перманганата калия изменяются  $pH$  раствора и содержание СФ. Концентрация метилольных групп остается практически неизменной до достаточно больших концентраций  $KMnO_4$  в растворе (рис. 1). Кривая изменения  $pH$  раствора имеет скачок в щелочной области, характерный для кривых титрования слабых кислот щелочами. Действительно, молекулы олигомера могут содержать кислотные группы, образующиеся при гидролизе пептидных связей. В результате реакции окисления формальдегида перманганатом калия в растворе могут образовываться щелочные компоненты. Это приводит к реакции нейтрализации, в результате чего и наблюдается скачок  $pH$  раствора.

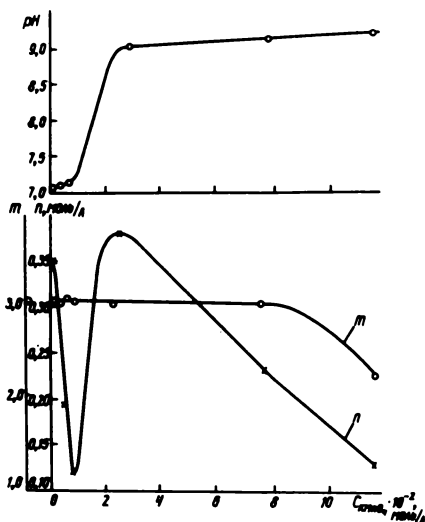
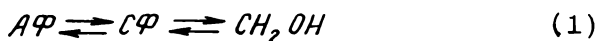


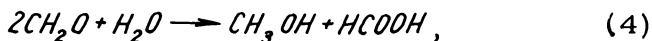
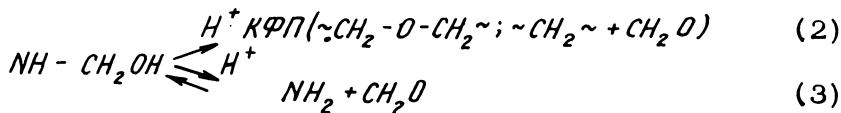
Рис. 1. Изменение  $pH$  раствора, концентрации метилольных групп ( $m$ ) и свободного формальдегида ( $n$ ) при прибавлении перманганата калия к раствору КФО

Уменьшение концентрации СФ на 0,25 моль/л нельзя объяснить лишь реакцией окисления формальдегида перманганатом калия (содержание  $KMnO_4$  равно 0,01 моль/л). Если предположить, как это делается авторами [4], что раствор КФО представляет собой коллоидную дисперсию, частицы которой стабилизированы адсорбированным формальдегидом (АФ), то изменение ионной силы раствора и полярности молекул КФО при прибавлении перманганата калия может смещать установившееся равновесие



в сторону образования АФ. Резкое изменение щелочности среды, как следует из полученных данных, смещает равновесие в сторону СФ. Дальнейшее увеличение содержания  $KMnO_4$  в растворе вызывает окисление СФ до такой степени, что наблюдается уменьшение концентрации метилольных групп. Для дальнейших экспериментов по отверждению КФО была выбрана концентрация перманганата калия  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, не вызывавшая изменений концентрации метилольных групп и существенно снижавшая содержание СФ.

Известно, что при отверждении КФО имеют место реакции:



в результате протекания которых СФ как образуется, так и расходуется. Кроме того, авторы работы [4] считают, что при отверждении происходит агломерация коллоидных частиц, сопровождающаяся выделением СФ. Действительно, изменение рН среды при введении отвердителя, уменьшение концентрации метилольных групп, а также изменения конфигурации и полярности молекул олигомера, происходящие при отверждении, могут существенно повлиять на равновесие (1).

На рис. 2 представлены кинетические кривые изменения концентрации метилольных групп и СФ при отверждении КФО (отвердитель  $H_2SO_4$ ) в присутствии (кривая 2) и в отсутствие (кривая 1) перманганата калия. Как видно из приве-

денных данных, введение  $KMnO_4$  несколько снижает концентрацию СФ и увеличивает расход метилольных групп. Следует отметить, что скорость нарастания вязкости (рис. 3) в обоих случаях одинакова. Таким образом, только химическими реакциями, протекающими при отверждении, объяснить наблюдаемые явления нельзя. Однако, если предположить,

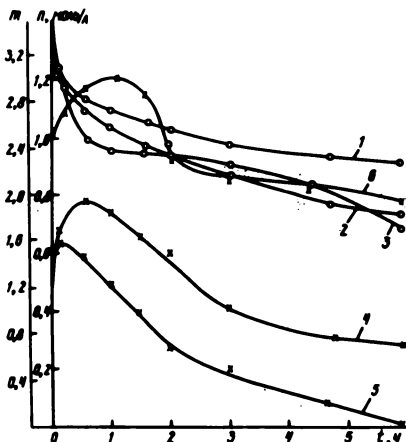


Рис. 2. Изменение концентрации метилольных групп ( $m$ ) и свободного формальдегида ( $n$ ) в процессе отверждения системы КФО- $H_2SO_4$ :

1; 3; 4; 6 -  $C_{KMnO_4} = 0$ ;

2; 5 -  $C_{KMnO_4} = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л

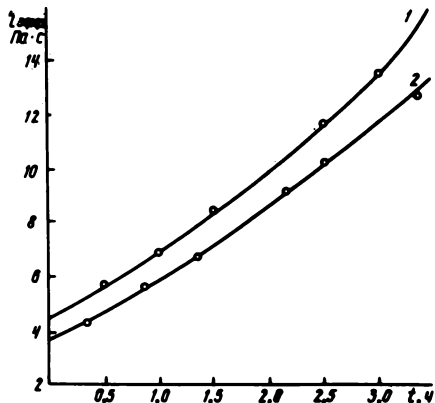


Рис. 3. Изменение вязкости в процессе отверждения системы КФО- $H_2SO_4$ :

1 -  $C_{KMnO_4} = 0$ ; 2 -  $C_{KMnO_4} = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л

что уменьшение концентрации полярных метилольных групп приводит к уменьшению концентрации АФ, то введение перманганата калия смещает равновесие в противоположную сторону, следовательно, в присутствии  $KMnO_4$  в рассматриваемой системе имеют место два взаимоисключающих процесса, протекающих с различными скоростями, что может объяснить полученные результаты. Для проверки высказанного предположения в систему КФО- $H_2SO_4$  был введен формалин в та-

ких количествах, чтобы концентрация СФ составляла 1 моль/л (рис. 2, кривая 3). При отверждении такой системы десорбция АФ затруднена, выделение СФ значительно ниже, чем при меньших начальных концентрациях СФ (рис. 2, кривая 1), а скорость изменения концентрации метилольных групп больше. Таким образом, выделение СФ при отверждении КФО связано не только с протеканием химических реакций, но и со смещением равновесия (1). Следует отметить, что увеличение концентрации АФ приводит к ускорению образования сшивок между молекулами олигомера, однако при этом образуются линейные макромолекулы, что согласуется с представлениями авторов работы [4]. Используемый в работе метод измерения вязкости чувствителен в основном к формированию трехмерных структур [3]; этим можно объяснить одинаковую скорость нарастания вязкости при различной скорости расходования метилольных групп.

При использовании в качестве отвердителя хлорида алюминия может ускоряться реакция (4), что должно сопровождаться уменьшением концентрации СФ. Кроме того, введение ионов  $Al^{3+}$  в систему увеличивает ионную силу раствора более, чем в 100 раз, что должно сместить равновесие (1) в сторону АФ, а также препятствовать десорбции АФ в процессе отверждения. Действительно, на кинетических кривых изменения концентрации СФ (рис. 4) нет четкого максимума, а введение перманганата калия в такую систему еще больше снижает выделение СФ. Скорость расхода метилольных групп, а также скорость изменения вязкости (рис. 5) в этих случаях связаны с особенностями процесса отверждения КФО в присутствии  $Al^{3+}$  и в настоящей работе не обсуждаются. Следует, однако, отметить, что введение  $KMnO_4$  в такую систему приводит к исчезновению индукционных периодов на кинетических кривых изменения концентрации метилольных групп и скорости нарастания вязкости. Эти данные согласуются с результатами, полученными при отверждении КФО в присутствии серной кислоты.

Таким образом, изменение соотношения свободного и связанного формальдегида при отверждении карбамидоформальдегидных олигомеров и влияние на этот процесс, в частнос-

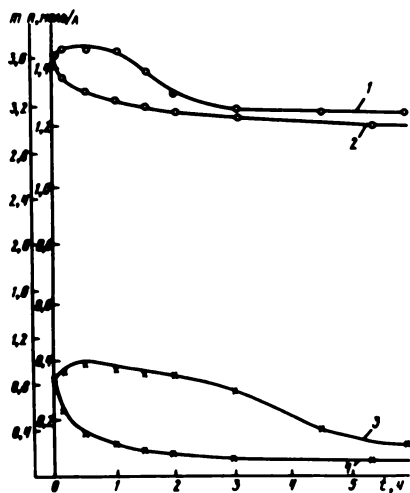


Рис. 4. Изменение концентрации метилольных групп ( $m$ ) и свободного формальдегида ( $n$ ) в процессе отверждения системы КФО -  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ :

1, 3 -  $C_{KMnO_4} = 0$ ; 2, 4 -  $C_{KMnO_4} = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л

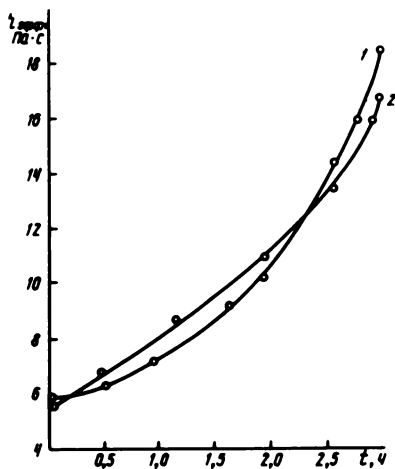


Рис. 5. Изменение вязкости в процессе отверждения системы КФО -  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ :

1 -  $C_{KMnO_4} = 0$ ; 2 -  $C_{KMnO_4} = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л

ти, перманганата калия может изменить токсичность древесных материалов, изготавливаемых на основе КФО. В результате обработки смолы перед ее смешением с измельченной древесиной можно ожидать снижения выделения формальдегида из ДСП.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Passialis C., Grigoriou A., Voulgaridis E. *Einfluß der langjährigen Lagerung unter Dach auf die Eigenschaften von mit Harnstoff-Formaldehydharz gebundenen Spanplatten // Holzfasch und Holzverwert, 1985. 37. №2. 21-23.*

2. Кастерина Т.Н., Калинина Л.С. *Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс.* М., 1963. 284 с.

3. Изучение процесса отверждения мочевиноформальдегидных смол вискозиметрическим методом/Т.Т. Галаева, С.В. Шестуих, В.К. Фуки, М.Л. Кербер/Моск. хим.-технол. ин-т, М., 1983. Деп. в ВИНТИ 13.04.83, № 1954-83.

4. *Urea-formaldehyde resins theories challenged // Chem. and Eng. News, 1984. 62. №10. 25-28.*

УДК 674.-815-41:630 В.М. Балакин, С.А. Орлов,  
З.В. Устюгова, В.В. Глухих  
(Уральский лесотехнический институт)

## ПОИСК ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ МАЛОТОКСИЧНЫХ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

*Представлены и обсуждаются результаты исследований оптимизации процесса получения малотоксичных древесностружечных плит с применением реагента ОХА.*

*Получены математические зависимости, связывающие свойства древесностружечных плит с технологическими параметрами их производства. Найденные закономерности позволили выбрать оптимальные технологические режимы получения малотоксичных плит.*

Одним из перспективных методов уменьшения токсичности древесностружечных плит (ДСП) является применение в качестве отвердителя карбамидных смол реагента ОХА [1].

Исследования проведенные на кафедре технологии переработки пластмасс Уральского лесотехнического института, показали, что для получения малотоксичных ДСП необходимо вводить в состав связующего реагент ОХА и аммиак. Однако для трехслойных плит не найден оптимальный вариант рецептуры связующих внутреннего и наружных слоев для получения ДСП с минимальным уровнем выделения формальдегида.

Для поиска оптимальных условий получения малотоксичных ДСП было предложено провести эксперимент, который