

т.е. при уменьшении мольного соотношения К : Ф в концентрате уменьшается прочность при статическом изгибе (табл. 4).

Литература

1. Цфасман А.Б. Аналитический контроль в производстве карбамидных смол.-М.: Химия, 1975.
2. Анохин А.Е. Заменитель формалина при экологически чистом производстве карбамидных смол.// Деревообаб. пром-сть.-1990.- N 12.-С. 11.
3. Исследование влияния фенолов на свойства мочевиноформальдегидных олигомеров и древесностружечных плит / В.М. Балакин, В.В. Глухих, Ю.Ю. Горбунова и др.// Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. науч. тр.-Свердловск: УПИ, 1985.-С. 98-106.

УДК 541.64:674.815

*Т.С. Выдрина, В.М. Балакин, Н.И. Коршунова
В.В. Глухих
(Уральская государственная лесотехническая
академия)*

К ВОПРОСУ О МЕТОДЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЬНОГО СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ МОНОМЕРАМИ В КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРАХ

Осуществлена проверка точности определения мольного соотношения формальдегида и карбамида в карбамидных олигомерах по методу, основанному на взаимосвязи этого соотношения и количества формальдегида, выделяющегося при отверждении смол. Показано, что метод характеризуется значительной абсолютной погрешностью определения - до 0,2 моль: моль формальдегида к карбамиду (Ф:К). Описан альтернативный способ оценки соотношения Ф:К по данным элементного анализа азота и гидролиза смол фосфорной кислотой. Предложены уравнения для расчета соотношения Ф:К в карбамидных смолах.

Для определения мольного соотношения между карбамидом (К) и формальдегидом (Ф) в товарных карбамидоформальдегидных олигомерах (КФО) в настоящее время рекомендуются две методики, изложенные в работах Анохина А.Е. [1]. Первая методика основана на абсорбции водой формальдегида, выделяющегося при отверждении определенной навески КФО, последующем анализе его содержания в абсорбтиве сульфитным методом и определения соответствующего мольного соотношения К:Ф по калибровочному графи-

ку (рис. 1). По второму методу, в отличие от первого, определяют эмиссию формальдегида при повышенной температуре из клеевого слоя, нанесенного на образец шпона.

Серия анализов, выполненных по первой методике с целью установления мольного соотношения К : Ф, даже в пределах одних партий смол с одинаковым мольным соотношением мономеров выявила значительные расхождения в получаемых результатах (таблица). Поэтому в данной работе опробован альтернативный метод выявления мольного соотношения К : Ф, заключающийся в определении общего содержания формальдегида и азота в КФО; проведено сравнение результатов определений по вновь апробированной методике и по первой вышеупомянутой методике.

По первичным полученным данным найдены уравнения для расчета мольного соотношения между мономерами в КФО в зависимости от соотношения К : Ф, задаваемого в ходе синтеза, и в зависимости от количества формальдегида, выделяющегося при отверждении КФО; оценено влияние количества формальдегида, отгоняющегося с надсмольными водами, на мольное соотношение К : Ф в КФО.

При получении КФО, необходимых для исследования, задавалось различное мольное соотношение К:Ф – от 1:1,6 до 1:1,1. Синтез КФО осуществлялся по известным методикам [2] и инструкциям, разработанным НИИГМ.

Определение эмиссии формальдегида из КФО при отверждении согласно рекомендациям Анохина А. Е. осуществлялось следующим образом. Готовился клеевой раствор из 50 г смолы и 0,5 г хлорида аммония; 5 г приготовленного раствора и 5,8 см³ дистиллированной воды помещались в снабженную обратным холодильником круглодонную колбу емкостью 250 см³, герметично закрывающуюся пробкой. Колба с клеевым раствором опускалась в кипящую воду на 30 мин, после чего одновременно со снятием пробки через холодильник в колбу быстро вводилось около 100 см³ дистиллированной воды. Осадок, полученный в результате прошедшего отверждения КФО, измельчался и отфильтровывался на бумажном фильтре. Фильтрат собирался в мерной колбе емкостью 250 см³ и анализировался на содержание формальдегида путем йодометрического титрования. Выделение формальдегида при отверждении (в %) вычислялось по формуле:

$$X = \frac{(C_0 - C) \cdot K \cdot 1,5}{M}$$

где C_0 и C – соответственно количество 0,1 н раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование холостой и рабочей пробы, см³; M – навеска смолы, г; K – поправочный коэффициент.

Общее содержание формальдегида в КФО находилось по методике [3], основанной на гидролизе КФО фосфорной кислотой, отгонке формальдегида с парами воды и йодометрическом определе-

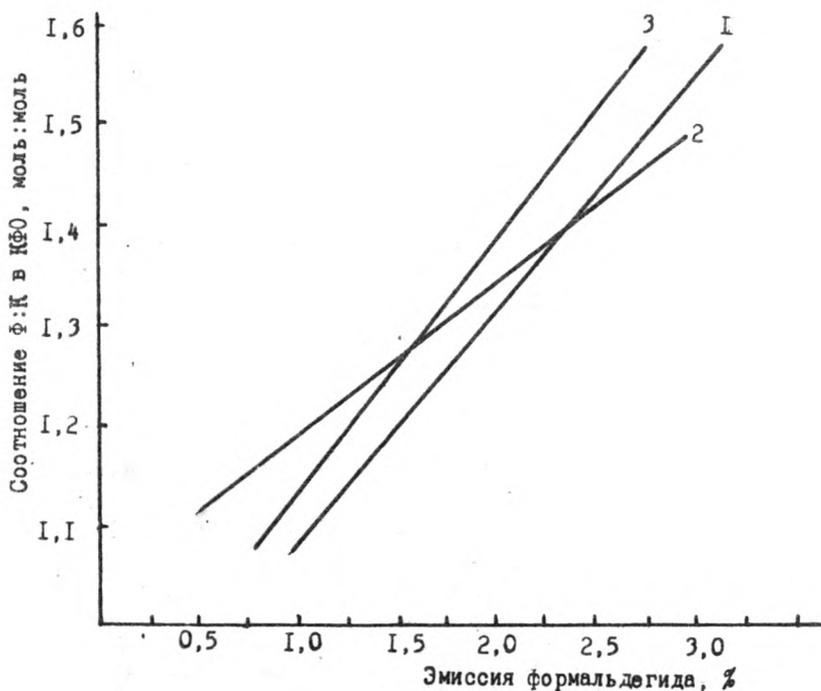


Рис. 1. Взаимосвязь между молярным соотношением Ф : К и эмиссией формальдегида из КФО при отверждении: 1 — по данным элементного анализа и разложения КФО; 2 — по калибровочному графику Анохина А. Е.; 3 — между исходным молярным соотношением Ф : К, задаваемым при синтезе, и эмиссией формальдегида при отверждении

Результаты анализа карбоамидоформальдегидных олигомеров

Шифр образ-ца КФ0	Отношение ф:К, за-даваемое при син-тезе, моль:моль	Эмиссия формаль-дегида при от-вержде-нии КФ0, %	Содержание азота по Кьель-далю, %	Формаль-дегида, %	Соотношение ф : К, моль : моль		
					по калиб-ровочному графика АНОХИНА А.	с учетом потерь формальдегида с надсмольными водами	
1-1	1,6:1	2,87	20,4	32,8	1,50:1 1,46:1	1,56:1 1,57:1	1,50:1
1-2	1,6:1	2,56					
2-1	1,5:1	2,78					
2-2	1,5:1	2,21	21,3	30,9	1,49:1 1,40:1	1,47:1 1,37:1	1,35:1 1,31:1
3-1	1,4:1	1,20	22,2	30,7	1,20:1 1,32:1		
3-2	1,4:1	1,74					
4-1	1,2:1	1,40			1,27:1	1,16:1	
4-2	1,2:1	1,32			1,25:1		
4-3	1,2:1	1,26			1,19:1	1,18:1 1,18:1	1,08:1 1,03:1
4-4	1,2:1	0,937	23,2	26,8	1,19:1	1,14:1	
5-1	1,15:1	0,896	26,6	29,1	1,18:1 1,19:1		
5-2	1,15:1	0,95					
6-1	1,1:1	1,163			1,23:1	1,08:1	
6-2	1,1:1	1,11			1,22:1		
6-3	1,1:1	1,28	24,1	26,0	1,24:1	1,09:1	1,01:1

нии его в отогнанном дистилляте. Количество карбамида в КФО рассчитывалось по общему содержанию в них азота, определенному методом Кьельдаля [4]. Количество формальдегида в надсмольных водах определялось сульфитным методом по ГОСТ 1625-75.

Данные параллельных определений всех показателей обрабатывались методом математической статистики [5], уравнения, адекватно описывающие взаимосвязь между мольным соотношением $\Phi : K$ в КФО и эмиссией формальдегида из них при отверждении или задаваемым мольным соотношением при синтезе, находились в результате линейного регрессионного анализа [5], выполненного с использованием ПЭВМ ЕС-1841.

Ошибка в определении количества формальдегида, выделяющегося при отверждении, составила 0,23%, погрешность элементного анализа азота составляла 0,4%, а общего содержания формальдегида в КФО - 0,6%.

Для подтверждения точности методики определения общего содержания формальдегида гидролизом КФО фосфорной кислотой было проведено два опыта разложения контрольного образца с известной концентрацией формальдегида. Разница в результатах определения по сравнению с контрольным образцом составила 0,03%.

Выявленные погрешности свидетельствуют о наименьшей точности метода определения количества формальдегида, выделяющегося из КФО при отверждении. Относительная погрешность этого метода составляет около 12%, тогда как у остальных методов она равна 2%.

Регрессионный анализ экспериментальных данных показал, что положительная линейная корреляция между мольным соотношением $\Phi : K$ в КФО (Y) и эмиссией формальдегида из КФО при отверждении (X) существует, однако эта взаимосвязь для соотношения $\Phi : K$, найденного методами элементного анализа и разложения (Y_1), отличается от таковой для соотношения $\Phi : K$, вытекающего из калибровочного графика (Y_2), построенного по данным Анохина А. Е. (рис. 1, уравнения (1) и (2)):

$$Y_1 = 0,841 + 0,246X ; \quad (1)$$

$$Y_2 = 1,032 + 0,164X . \quad (2)$$

Расхождение в результатах определений данными методами возрастает с уменьшением мольного соотношения $\Phi : K$. При этом обе прямые (рис. 1) не совпадают с приведенной для сравнения взаимозависимостью (уравнение (3)) эмиссии формальдегида при отверждении КФО (X) и мольного соотношения $\Phi : K$, задаваемого при синтезе (Y_3), что свидетельствует о заметных отклонениях реального мольного относительного содержания формальдегида и карбамида в КФО от исходного:

$$Y_3 = 0,853 + 0,277X. \quad (3)$$

Электронный архив УГЛТУ

Выявленные зависимости характеризуются коэффициентами парной корреляции (R_{xy}) от 0,85 до 0,93.

Значительно теснее связь между молярным соотношением мономеров в КФО (Y_1, Y_2) и исходным молярным соотношением $\Phi : K$, задаваемым при синтезе (C) (рис. 2, уравнения (4), (5)) :

$$Y_1 = -0,085 + 0,980 C ; \quad (4)$$

$$Y_2 = 0,560 + 0,559 C. \quad (5)$$

При этом более высоким коэффициентом корреляции характеризуется зависимость Y_1 от C по сравнению с зависимостью Y_2 от C , где R_{xy} соответственно равны 0,997 и 0,917. Это свидетельствует о большей надежности взаимосвязи между исходным соотношением $\Phi : K$ и молярным соотношением $\Phi : K$ в КФО, определенным по элементному анализу и разложению, нежели молярным соотношением $\Phi : K$, выявленным по графику Анохина А. Е., исходя из величины эмиссии формальдегида при отверждении КФО.

Согласно полученным данным (рис. 2), найденные по вновь опробованной методике реальные соотношения $\Phi : K$ в КФО меньше исходных соотношений, заданных при синтезе. Эта разница является достаточно стабильной величиной и составляет 0,11 моль: моль при $\Phi : K = 1,1:1,0$ и 0,12 моль: моль при $\Phi : K = 1,6:1,0$.

Учет количества формальдегида (2,0...2,4%), входящего в состав надсмольных вод, отгоняющихся при вакуум-сушке, лишь частично (на 0,02...0,03 моль: моль) покрывает выявленное различие (рис. 2, прямая 4). Следовательно, в процессе синтеза КФО теряется еще около 6...8%, а в общей сложности около 8...10% формальдегида от его исходной загрузки.

Таким образом, обработка и анализ полученных экспериментальных данных позволяет сделать следующие выводы:

1. Метод определения молярного соотношения $\Phi : K$ в готовых смолах по калибровочному графику, предложенному Анохиным А. Е., хотя и оперативный, но недостаточно точный вследствие значительной ошибки определения эмиссии формальдегида при отверждении КФО. Максимальная погрешность в определении соотношения $\Phi : K$ по данному методу может составлять 0,2 моль: моль.

2. Более надежным и точным является определение $\Phi : K$ по зависимости соотношения $\Phi : K$ в КФО, найденного альтернативным методом разложения и элементного анализа, от исходного соотношения, задаваемого в ходе синтеза. При обеспечении точной загрузки мономеров, что возможно при периодическом способе производства, по уравнениям, выведенным в данном методе, можно с высокой точностью ($R_{xy} = 0,997$) оценить молярное соотношение $\Phi : K$ в готовых смолах.

Следует, однако, иметь в виду, что выявленные результаты и закономерности получены в лабораторных условиях по малым выборкам данных. Поэтому окончательные рекомендации по оценке молярного соотношения $\Phi : K$ в КФО могут быть даны только после

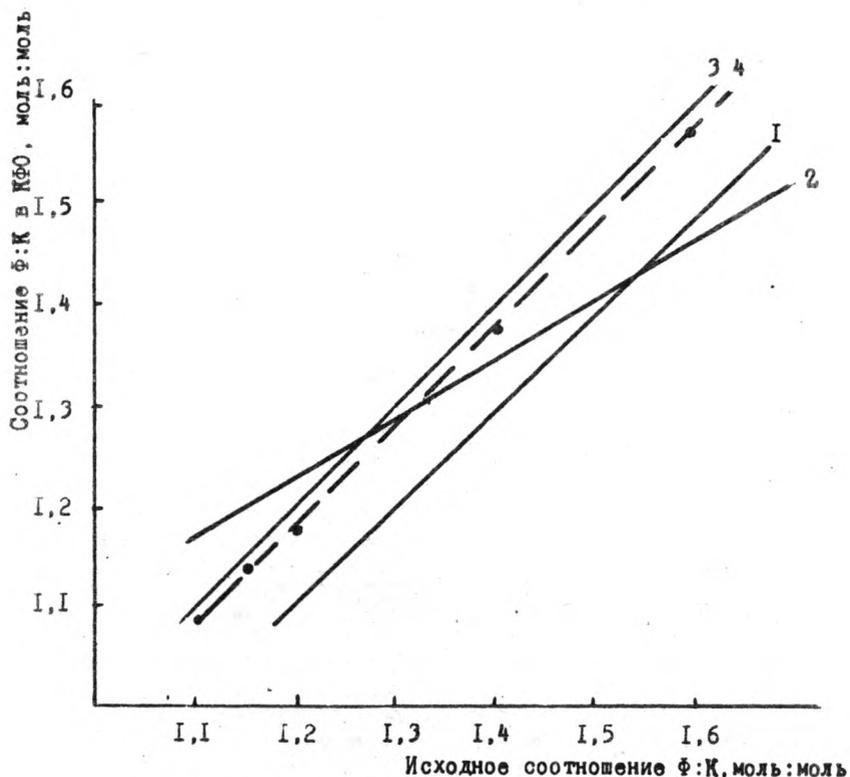


Рис. 2. Зависимость мольного соотношения Ф : К в КФО от соотношения Ф : К, задаваемого при синтезе: 1 - по данным элементного анализа и разложения КФО; 2 - по калибровочному графику Анохина А.Е.; 3 - теоретически ожидаемое без учета потерь формальдегида в ходе синтеза; 4 - теоретически ожидаемое с учетом содержания формальдегида в надсмольных водах

дополнительных циклов исследований, аналогичных описанным, в том числе в производственных условиях.

Литература

1. Анохин А. Е., Чебоксарова З. А. Новый подход к оценке технологии производства и качества карбамидных смол // *Деревообработка. пром-сть.* - 1992. - № 2. - С. 12-16.
2. Доронин Ю. Г., Мирошниченко С. Н., Свиткина М. Н. Синтетические смолы в деревообработке. - М.: Лесн. пром-сть, 1987. - 224 с.
3. Анализ конденсационных полимеров / Л. С. Калинина, М. А. Моторина, Н. И. Никитина и др. - М.: Химия, 1984. - 296 с.
4. Полюдек-Фабини Р., Бейрих Т. Органический анализ: Пер. с нем. - Л.: Химия, 1981. - 624 с.
5. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. - М.: Высш. шк., 1985. - 327 с.

УДК 674.815-41

Т. С. Видрина, Т. В. Бунькова
(Уральская государственная
лесотехническая академия)

ТРУДНОГОРЮЧИЕ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫЕ ПЛИТЫ КЛАССА Е1 И УСЛОВИЯ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Исследован состав кубового остатка ректификации капролактама ПО "Азот". Фосфорилированием по реакции Кабачника-Филдса получен антипирен на его основе. Методом математического планирования эксперимента и оптимизации найдены оптимальные условия получения трудногорючих древесностружечных плит с использованием синтезированного антипирена. Выявлено, что нанесение антипирена на стружку в количестве 4% при использовании связующего КФ-МТ-15 в количестве 10% и при поддержании температуры горячего прессования 140°C может обеспечить не только огнезащиту ДСтП, но и низкую токсичность.

Ранее выполненными исследованиями [1] установлено, что составы на основе кубовых остатков ректификации капролактама ПО "Капролактама" (г. Дзержинск) являются эффективными антипиренами древесноволокнистых плит сухого способа производства.

Целью данной работы являлось изучение состава плава (кубового остатка ректификации) капролактама ПО "Азот" (г. Кеморова), получение и анализ антипирена на его основе, выявление