

динамики процессов взаимных превращений данных терпеновых углеводов, а также для определения оптимальных технологических режимов их переработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Кабо Г. Я., Роганов Г. Н., Филиппенко З. А. Термодинамика изомеризации *n*-ментадиенов и аддитивность свойств циклических углеводов // Журн. физ. химии.—1987.—61, вып. 2.—С. 2885—2889. [2]. Колесов В. П., Козина М. П. Термохимия органических и галогенорганических соединений // Успехи химии.—1986.—55, № 10.—С. 1603—1632. [3]. Лукьянова В. А. Энтальпии сгорания соединений ряда бицикло[4, 1, 0]гептана и некоторых моно- и полициклических соединений: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.—М., 1988.—16 с. [4]. Benson S. W. Thermochemical kinetics.—N. Y.: Wiley, 1976.—313 p. [5]. O'Neal H. E., Benson S. W. Entropies and heat capacities of cyclic and polycyclic compounds // J. Chem. Eng. Data.—1970.—15, N 2.—P. 266—276.

Поступила 12 июля 1990 г.

УДК 674.815-41

МОДИФИКАЦИЯ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ ТАЛЛОВОЙ КАНИФОЛЮ

С. Д. КАМЕНКОВ, И. А. ГАМОВА, Г. И. ЦАРЕВ

Ленинградская лесотехническая академия

Ранее проведенными исследованиями было показано [2], что введение талловой канифоли в состав прессмассы на основе композиционного связующего, состоящего из карбаминоформальдегидной смолы и фенолоспиртов, позволяет в 2 раза уменьшить выделение формальдегида при термообработке прессмассы. Это открывает направление исследований по снижению токсичности материалов, полученных с использованием карбаминоформальдегидных олигомеров.

Цель данной работы — проверка возможности снижения токсичности древесностружечных плит (ДСтП) за счет модификации смолы талловой канифолью.

В работе использовали карбаминоформальдегидную смолу марки КФ-МТ и талловую канифоль марки «В» (ГОСТ 14201—73).

В настоящее время при производстве ДСтП для смешивания стружки со связующим используют быстроходные смесители, предусматривающие, как правило, совместное введение компонентов. Это позволяет равномерно распределять добавки и отвердитель в смоле, четко регулировать свойства связующего.

Талловая канифоль практически нерастворима в воде, поэтому для совмещения со связующим её использовали в виде эмульсии. Для получения эмульсии канифоль подвергали частичному омылению. Нагретую до 80...90 °С канифоль обрабатывали 25 %-м раствором аммиака при интенсивном перемешивании на быстроходной мешалке. Расход аммиака и степень омыления регулировали по величине кислотного числа канифоли [3]. Готовили водную эмульсию канифоли концентрацией 20 и 30 % на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-2Г.

Влияние степени омыления канифоли на свойства эмульсии представлено в табл. 1.

Из приведенных в таблице данных видно, что стабильная эмульсия концентрацией 30 % может быть получена только при степени омыления 30 %. Но увеличение степени омыления приводит к увеличению рН и времени желатинизации связующего. Поэтому для дальнейших исследований использовали эмульсию 20 %-й концентрации при степени омыления канифоли 20 %. Смешивание эмульсии талловой ка-

Таблица 1

| Концентрация эмульсии, % | Степень омыления канифоли, % | Вязкость, с | Жизнеспособность, ч |
|--------------------------|------------------------------|-------------|---------------------|
| 20 | 10 | 16 | < 0,5 |
| | 20 | 13 | > 24 |
| | 30 | 13 | > 24 |
| 30 | 10 | 17 | < 0,5 |
| | 20 | 14 | < 0,5 |
| | 30 | 13 | > 8,0 |

Таблица 2

| Содержание абс. сухой канифоли, % от абс. сухой смолы | Концентрация связующего, % | Вязкость, с | pH |
|---|----------------------------|-------------|-----|
| 5 | 59 | 29 | 6,5 |
| 7 | 57 | 26 | 7,0 |
| 10 | 54 | 26 | 7,5 |
| 15 | 50 | 26 | 8,3 |

нифоли с карбамидоформальдегидной смолой производили на быстрой мешалке.

Установлено (табл. 2), что введение эмульсии талловой канифоли не оказывает отрицательного влияния на физические свойства связующего. При этом жизнеспособность, определенная как время до момента расслоения смеси эмульсия — связующее, остается величиной постоянной и равной 24 ч. В табл. 3 приведены результаты исследований влияния вида и количества катализатора на время желатинизации модифицированного связующего. Увеличение концентрации эмульсии талловой канифоли в связующем удлиняет время его желатинизации. При массовой доле хлористого аммония 2 % от массы абс. сухой смолы вязкость связующего увеличивается, что создает значительные трудности при нанесении его на древесные частицы. Требуемое по технологии время отверждения может быть достигнуто для связующих, содержащих до 10 % талловой канифоли, при использовании в качестве катализатора 1,5 % персульфата аммония.

Таблица 3

| Катализатор | Концентрация катализатора, % от абс. смолы | Время желатинизации, с, при содержании абс. сухой канифоли, % от абс. сухой смолы | | | | |
|---|--|---|-----|-----|-----|-----|
| | | 0 | 5 | 7 | 10 | 15 |
| NH ₄ Cl | 1,0 | 81 | 102 | 134 | 168 | 310 |
| | 1,5 | 74 | 82 | 95 | 110 | 169 |
| | 2,0 | 66 | 76 | 84 | 93 | 119 |
| (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ | 0,7 | 79 | 116 | 158 | 192 | 383 |
| | 1,0 | 68 | 74 | 87 | 102 | 156 |
| | 1,5 | 58 | 63 | 71 | 79 | 128 |

Для оценки токсичности модифицированного связующего изготавливали однослойные ДСтП плотностью 800 кг/м³, содержащие 12 % связующего от массы абс. сухой древесины, при температуре 180 °С, давлении 2,2 МПа и времени выдержки в прессе 0,5 мин на каждый миллиметр плиты. Токсичность определяли термогидролитическим методом [1] с применением ацетилацетона [4].

Полученные результаты (рис. 1) показывают, что введение 5 % талловой канифоли от массы абс. сухой смолы позволяет почти вдвое снизить токсичность ДСтП. Дальнейшее увеличение содержания канифоли не оказывает существенного влияния на этот показатель. Можно предположить, что смоляные кислоты абиетинового типа, входящие в состав канифоли, образуют аддукт по реакции Принса с выделяющимся при отверждении смолы формальдегидом. Присутствие в связующем талловой канифоли улучшает прочностные показатели плит, что можно объяснить пластифицирующим влиянием смоляных кислот на карбамидоформальдегидную смолу.

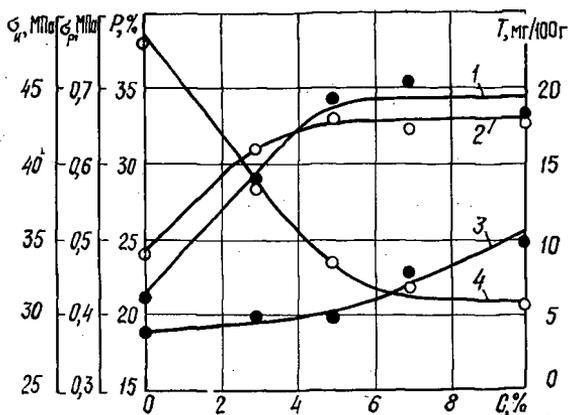


Рис. 1. Влияние содержания талловой канифоли C на токсичность и физико-механические свойства древесностружечных плит: 1 — предел прочности при растяжении σ_p перпендикулярно пласти плиты; 2 — предел прочности при статическом изгибе $\sigma_{и}$; 3 — разбухание P за 24 ч; 4 — токсичность T

Следует отметить, что при массовой доле канифоли в связующем более 5 % разбухание плит несколько возрастает. Таким образом, рациональное массовое содержание канифоли — 5 % от массы абс. сухой смолы.

Анализ данных, представленных на рис. 2, позволяет сделать вывод о том, что низкотоксичные плиты на основе модифицированного связующего могут быть получены при времени выдержки в прессе 0,45... 0,50 мин на 1 мм плиты.

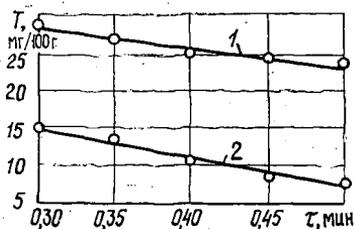


Рис. 2. Влияние времени выдержки в прессе τ на токсичность древесностружечных плит T без канифоли (1) и с добавлением канифоли (2)

Следовательно, модификация карбамидоформальдегидной смолы 5 % талловой канифоли позволяет получить низкотоксичные ДСтП с улучшенными прочностными свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Васильев В. В., Комарова Е. Е. Исследование эмиссионного термогидролитического метода определения формальдегида, выделяющегося из древесностружечных плит // Технология древесных пластиков и плит: Межвуз. сб.— Свердловск, 1987.— С. 42—45. [2]. Каменков С. Д., Гамова И. А., Царев Г. И. Модификация композиционного связующего талловой канифолью // Лесн. журн.— 1989.— № 2.— С. 87—90.— (Изв. высш. учеб. заведений). [3]. Киселев В. С. Руководство к практическим занятиям по технологии пленкообразующих веществ.— М.; Л.: Госхимиздат, 1948.— 384 с. [4]. Комарова Е. Е., Рошмаков Б. В., Васильев В. В. Определение формальдегида, выделяющегося из древесностружеч-

ных плит, фотокалориметрическим методом с использованием ацетилацетона // Плиты и фанера.— 1987.— № 12.— С. 16—19.

Поступила 23 июля 1990 г.

УДК 541.127 : 547.458

УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ЕДИНОГО ОПИСАНИЯ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ ГИДРОЛИЗА

С. А. ПАЮСОВ, В. С. КРЫЛОВ, Л. Н. ШАРЫПОВА

Уральский лесотехнический институт

Известно, что химическая кинетика не имеет универсальных уравнений, способных описать кинетические кривые равновесных реакций при выходе их в область периода, где они становятся параллельными оси времени. Уравнения продолжают неадекватно описывать уменьшение содержания начальных реагентов и в то время, когда этого изменения не происходит.

В данной работе приведен способ получения кинетического уравнения Паюсова — Крылова (ПК), позволяющего по небольшому числу экспериментальных данных о содержании одного из реагентов (основного, наименьшего по начальному содержанию) предсказать и вычислить равновесие (или его отсутствие) в конце процесса. При этом мы исходим из феноменологического представления, что скорость превращения реагента в реакции зависит не только от его содержания, но и от его химической предрасположенности к реакции, термодинамического состояния в этой химической среде, которое удобно выразить или потенциалом Гиббса (G), если процесс осуществляется при постоянном давлении, или Гиббса — Гельмгольца, если он идет при постоянном объеме. Эта концепция может быть выражена уравнением

$$dn/dt = IG, \quad (1)$$

где n — число частиц превращающегося реагента;
 t — время;
 I — коэффициент пропорциональности.

По отношению к G сохраняем первоначальный термин «потенциал», поскольку в уравнении (1) он выражает именно потенциальные возможности основного реагента к дальнейшему превращению.

Введем допущение, что молекулы основного реагента распределены в остальной химической среде (среди других реагентов) и ведут себя в ней как в статистическом фазовом пространстве, т. е. к ним применимо распределение Максвелла — Больцмана:

$$W = n! \prod q_i^{n_i} / n_i!, \quad (2)$$

где W — термодинамическая вероятность;
 q_i — статистический вес,

$$q_i = n_i e^{\alpha + \beta E_i}; \quad (3)$$

α, β — некоторые константы;

E_i — средняя энергия для n_i молекул в энергетическом слое $E_i + \Delta E_i$.

Воспользуемся известными выражениями

$$G = H - TS; \quad (4)$$

$$S = k \ln W; \quad (5)$$