

УДК 674.81.2

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ДРЕВЕСНЫХ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

М. В. ЧАРИНА, О. Ф. ИСАЕВА

Уральский лесотехнический институт

Синтез фенолоформальдегидного олигомера в присутствии древесного наполнителя привлекает внимание как способ получения высоконаполненных материалов [1]. Исследованию влияния введенного в реакционную систему наполнителя на свойства различных линейных и сетчатых полимеров уделяется большое внимание [2, 3].

В данной работе методом диэлектрической релаксации изучено изменение спектра диэлектрических потерь в фенолоформальдегидных композициях с древесным наполнителем в зависимости от способа их получения и степени наполнения.

Композиции получали двумя способами: путем смешения твердого фенолоформальдегидного резолы с древесным наполнителем и путем поликонденсации фенола и формальдегида в присутствии наполнителя.

Синтез проводили по методике, описанной в работе [4]. В качестве наполнителя использовали опилки сосны с размерами частиц 0,10...0,25 мм. Для проведения поликонденсации на наполнителе в стеклянный трехгорловый реактор с мешалкой загружали 25 г фенола, 22,76 мл формалина (37,5 %), 1,3 мл гидроксида аммония (25 %), 75 мл воды и 25, 50 или 75 г древесных опилок, выдерживали при кипении 30 мин, охлаждали до 80 °С, добавляли 9,36 мл формалина и 1,12 мл гидроксида натрия и выдерживали при этой температуре 40 мин. По окончании поликонденсации композиции сушили путем вакуумной дистилляции при давлении 2 кПа до содержания летучих веществ не более 6 %. Для получения смесей с твердым резолом использовали наполнитель, предварительно обработанный катализаторами процесса поликонденсации по режиму, описанному выше.

Значения тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  измеряли в вакууме с помощью моста Р-571 при частоте 1 кГц с погрешностью 3 % в интервале — 160... + 40 °С. Перед измерениями  $\text{tg } \delta$  композиции выдерживали при 50 °С в вакууме в течение 6 ч. Емкость составляла 30...50 пФ при толщине слоя в измерительной ячейке 0,18...0,25 мм.

Анализ показал, что композиции, полученные путем поликонденсации на наполнителе, содержат: 2 — 14; 3 — 22; 4 — 38 % экстрагируемого ацетоном связующего. Соответственно такими же взяты соотношения масс олигомера и наполнителя при получении композиций путем смешения (образцы 5—7).

Спектры диэлектрических потерь для композиций представлены на рис. 1.

Олигомер имеет максимум  $\text{tg } \delta$  в области — 80 °С, который для композиций смешался в сторону более низких температур. Его можно отнести к релаксационному процессу, обусловленному подвижностью метильных групп. Повышение значения  $\text{tg } \delta$  в области положительных температур, по-видимому, связано с механизмом разрыва молекулярных связей свободного фенола с макромолекулами олигомера. При введении наполнителя в количестве 62 % появляется дополнительный максимум, возможно, связанный с сегментальной подвижностью олигомера, структура которого «разрыхляется» наполнителем. При повышении его содержания значение  $\text{tg } \delta$  снижается и наблюдается один размытый максимум, что можно объяснить снижением подвижности и увеличением набора кинетических элементов. Авторы работы [6], при введении в новолачную смолу древесной муки, наблюдали снижение температуры максимума  $\text{tg } \delta$  в области — 10 °С, названной ими  $\beta$ -переходом и отнесенной к подвижности главных цепей макромолекулы фенолоформальдегидного олигомера. Одновременно отмечено подавление максимума в области — 130 °С, названной  $\gamma$ -переходом и отнесенной к подвижности фенольных групп на концах сетчатой структуры.

Сравнение спектров 2, 3, 4 и 5, 6, 7 соответственно показывает, что начало движения мелко- и крупномасштабных кинетических элементов в композициях, полученных смешением олигомера с наполнителем, проявляется при более низкой температуре, чем в композициях, полученных поликонденсацией в присутствии наполнителя. Это согласуется с проведенными нами термомеханическими испытаниями композиций на весах Каргина. Введение древесного наполнителя при синтезе фенолоформальдегидного олигомера снижает температуру, при которой образуется трехмерная сетка с определенным модулем упругости. Такие композиции при 160...180 °С и давлении

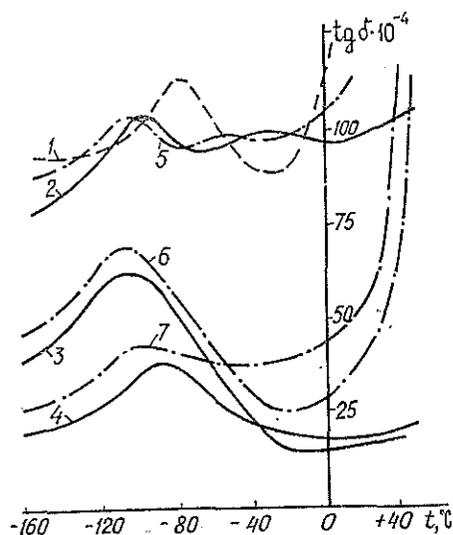


Рис. 1. Температурная зависимость  $\text{tg } \delta$  для фенолформальдегидного олигомера (1), продуктов поликонденсации в присутствии древесного наполнителя (2, 3, 4) и смесей олигомера и наполнителя в количестве 62 (5), 78 (6), 84 % (7)

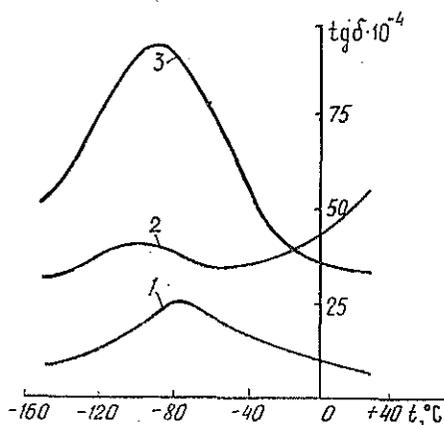


Рис. 2. Температурная зависимость  $\text{tg } \delta$  для древесного наполнителя (1), после обработки его катализаторами (2) и последующего удаления водорастворимых веществ (3)

50 мПа имеют высокое значение модуля упругости и соответственно низкую текучесть. По-видимому, это связано с взаимным проникновением компонентов, формированием адсорбционных слоев при пропитке наполнителя водным раствором мономеров, а также образованием химических узлов с участием компонентов древесины.

Известно, что под влиянием щелочей в компонентах древесины происходит расщепление сложноэфирных связей, увеличение содержания спиртовых и кислотных групп, переход гемицеллюлоз и низкомолекулярных фрагментов лигнина в водорастворимое состояние. Это приводит к повышению химической активности древесного наполнителя.

На рис. 2 показано, что щелочная обработка древесины приводит к смещению максимума  $\text{tg } \delta$  в область низких температур, что свидетельствует об увеличении степени групповой подвижности. При отмывке свободной щелочи водой ширина области групповой и сегментальной подвижности увеличивается и значения  $\text{tg } \delta$  возрастают. Это находится в соответствии с изменением упругопластических свойств древесины под влиянием щелочной обработки [5].

Таким образом, способ получения древесной фенолформальдегидной композиции и степень наполнения оказывают значительное влияние на их структурную неоднородность и подвижность кинетических элементов. Замедление релаксационных процессов под действием каких-либо факторов имеет ограничения, связанные с ростом внутренних напряжений. Поэтому массы древесные прессовочные, полученные путем поликонденсации в присутствии наполнителя, рекомендованы для изделий несложной конфигурации, к которым предъявляют требования повышенных показателей твердости, предела прочности при изгибе и сжатии, но средней ударной вязкости [7].

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1]. А. с. 787434 СССР, МКИ С08 61/10. Способ получения полимерных пресс-композиций / М. В. Чарина, О. Ф. Исаева (СССР).— Оpubл. 15.12.80, Бюл. № 46 // Открытия. Изобретения.— 1980.— № 46.— С. 102. [2]. Зуев Ю. С. Усиление полимеров дисперсными наполнителями // Высокомолекулярные соединения.— 1979.— № 6.— С. 1203—1219. [3]. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров.— М.: Химия, 1977.— 304 с. [4]. Лосев И. П., Федотова О. Я. Практикум по химии высокомолекулярных соединений.— М.: Госхимиздат, 1962.— 193 с. [5]. Оценка технологических свойств древесной фенолформальдегидной композиции / М. В. Чарина, О. Ф. Исаева, В. Г. Дедюхин, А. К. Минин // Технология древесных плит и пластиков.— Свердловск, 1977.— С. 122—125. [6]. Танака Кюитиро, Тиба Хироси, Атакава Такаси. Динамические свойства фенольных смол // Ое буцури.—

1966.— Т. 35, № 4.— С. 269—275. [7]. Чарина М. В., Исаева О. Ф., Кудряшова Е. А. Влияние способа получения прессовочных древесных масс на их физико-механические свойства // Технология древесных плит и пластиков.— Свердловск, 1982.— С. 141—146.

УДК 630\* 864

## ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНИНАХ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Ю. Г. ХАБАРОВ, Г. В. КОМАРОВА, Е. А. МАШЬЯНОВА

Архангельский лесотехнический институт

Таблица 1  
Результаты определения концентрации железа в искусственных смесях  
лигносульфонатов с железоммонийными квасцами

Но- мер образ- ца	Оптическая плотность фотометрируемого раствора						Средне- квadra- тное откло- нение	Концентрация же- леза, г/л		Относи- тельная погреш- ность, %	
	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>	D <sub>5</sub>	D <sub>6</sub>		Средняя	опредe- ленная		зала- ная
1	0,132	0,135	0,136	0,131	0,135	0,139	0,135	1,00	1,02	—1,67	
2	0,272	0,270	0,270	0,270	0,272	0,259	0,269	2,00	2,01	—0,40	
3	0,259	0,265	0,267	0,260	0,266	0,266	0,264	4,90	4,982	—1,55	
4	0,369	0,370	0,360	0,360	0,375	0,375	0,369	27,77	27,96	—0,68	
5	0,378	0,386	0,383	0,378	0,390	0,388	0,384	14,27	14,28	—0,06	

Расширение исследования свойств и возможных направлений использования технических лигнинов и их производных способствует решению экологических и экономических вопросов, повышению рентабельности производства. Одним из важных в практическом плане продуктов, получаемых из технических лигносульфонатов,— железосодержащие препараты [1, 4, 6]. Поэтому разработка быстрых и основанных на использовании доступного оборудования методов анализа технических лигнинов представляется важной задачей.

Для определения железа в растворах разработано большое число фотометрических методов [2, 3, 5]. Однако из-за сильной окрашенности лигнинов и комплексов их с железом прямое использование фотометрии затруднено. Поэтому перед проведением фотометрического анализа приходится проводить предварительное разложение исследуемого образца и последующее определение железа. Одним из часто используемых приемов — сжигание исследуемого образца в муфельной печи с последующим растворением минерального остатка и его анализом. Кроме того, для разложения анализируемого вещества используют различные реагенты: концентрированные минеральные кислоты и их смеси с такими окислителями, как перекись водорода или бром [3].

Цель работы состояла в подборе таких условий мокрого озоления лигнинов, которые позволили бы быстро и без потерь железа производить разложение исследуемых образцов. В качестве окислительной смеси была выбрана смесь серной кислоты и перекиси водорода.

После проведения поисковых экспериментов были подобраны следующие условия мокрого озоления. В реакционную колбу вместимостью 50...100 мл вносят известный объем исследуемого раствора лигнина или его навеску. (Объем раствора обычно составляет 0,5...2 мл, навеска препарата в зависимости от содержания железа находится в пределах 3...150 мг). Затем в колбу добавляют 2 мл 30 %-го раствора перекиси водорода и 2 мл концентрированной серной кислоты (плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup>) и нагревают на плитке. В этих условиях озоление происходит в течение 2—3 мин; если перекиси водорода на полное озоление не хватило, то необходимо осторожно добавить еще 1—2 мл и снова нагреть. Полноту озоления можно оценить по цвету реакционной смеси. Если произошло неполное озоление, то появляется коричневатое окрашивание раствора. Общее время озоления составляет 5...10 мин.

После окончания мокрого озоления содержимое колбы охлаждают и количественно переносят в мерную колбу. Концентрацию железа в рас-