

смолы. Увеличение расхода гипохлорита сопровождалось постоянным нарастанием белизны целлюлозы.

При отбелке целлюлозы двуокисью хлора наблюдаются несколько иные закономерности. При одинаковых расходах гипохлорита и двуокиси хлора отбелка двуокисью хлора обеспечила высокую белизну и меньшую сорность (см. табл. 3, расход двуокиси хлора 5 кг/т, что соответствует 13 кг/т в ед. активного хлора).

При отбелке двуокисью хлора отмечена более высокая эффективность удаления частичек коры, чем при отбелке гипохлоритом: с увеличением расхода ClO_2 от 5 до 10 кг/т эффективность удаления коры возросла от 63 до 75 %. Перераспределение состава соринок в беленой целлюлозе идет в меньшей степени и не превышает 30—35 %. При одинаковых с гипохлоритом расходах двуокиси хлора значение белизны выше для целлюлоз, отбеленных двуокисью хлора, но нарастание белизны в этом случае меньше: если на 1 кг гипохлорита в ед. активного хлора прирост белизны составил 0,6 %, то для 1 кг двуокиси хлора (также в ед. активного хлора) — 0,1 %.

Таким образом, нами установлено следующее.

1. При отбелке лиственной сульфатной целлюлозы наиболее медленно снижается содержание частичек коры, в результате чего в белевых образцах содержание коры возрастает до 50—60 % вместо 2,5—3,5 % в небеленых.

2. Предварительная окислительная обработка гипохлоритом способствует дроблению коры при добелке, обеспечивая дополнительное снижение сорности на 3—4 % и повышение белизны на 1,5—2,0 % без увеличения общего расхода хлора на отбелку.

3. При добелке целлюлозы белящее действие двуокиси хлора по отношению к частичкам коры на 8—10 % выше, чем действие гипохлорита; добелка гипохлоритом приводит к снижению сорности целлюлозы по смоляным включениям.

4. Увеличение расхода гипохлорита натрия при отбелке снижает эффективность удаления сора из целлюлозы, в том числе коры в результате дробления сора, вызываемого физико-химическими процессами. При отбелке двуокисью хлора снижение сорности и соответственно повышение эффективности отбелки идет постоянно с увеличением расхода двуокиси хлора.

Поступила 11 июля 1985 г.

УДК 678.652

АНАЛИЗ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

С. П. ТРИШИН, В. Е. ЦВЕТКОВ

Московский лесотехнический институт

Ранее [1] отмечалось, что метод свободнотухающих колебаний крутильного маятника позволяет проводить сравнительный контроль термомеханических свойств и определять наиболее рациональные условия переработки и эксплуатации полимера.

Объектом исследования выбраны модифицированные фенолоформальдегидные полимеры. В качестве модификатора использовали капрол — кубовый остаток производства капролактама (ТУ 6—01—7—158—84). Капрол вводили на стадии синтеза олигомеров в количестве 20, 40, 60, 100 %, считая на фенол (соответственно введены обозначения СФК-20, СФК-40, СФК-60, СФК-100).

Как показали термомеханические исследования, введение модификатора изменяет свойства фенолоформальдегидных полимеров. Эффект

модификации можно объяснить реакциями взаимодействия первичной и вторичной аминогрупп модификатора с формальдегидом и метилловыми производными фенола.

На рис. 1 приведены термомеханические кривые (ТМК) различных полимеров, полученные в динамическом режиме при скорости подъема температуры 5 °С в 1 мин.

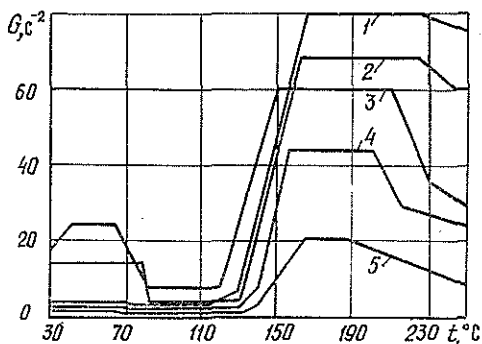
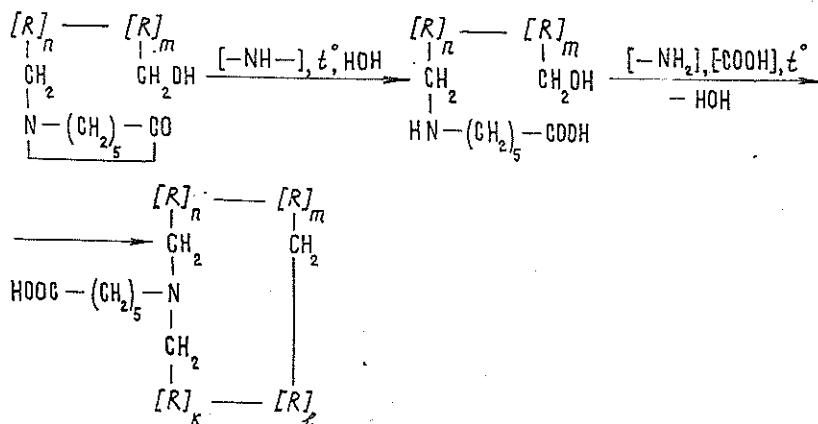


Рис. 1. Зависимость абсолютной жесткости G фенолоформальдегидных полимеров от температуры t .

1 — СФК-40; 2 — СФК-20; 3 — СФЖ-3013; 4 — СФК-60; 5 — СФК-100.

В интервале температур 30—80 °С фенолоформальдегидные олигомеры образуют более стойкие к воздействию температур и влаги соединения, чем карбамидоформальдегидные. Об этом свидетельствуют участки кривых, характеризующиеся постоянными значениями условной жесткости. Введение капрола снижает начальную жесткость систем, что можно объяснить пластифицирующим эффектом модификатора при температурах до 80 °С.

Согласно полученным данным, активация процесса поликонденсации начинается при температурах 65—80 °С, когда олигомерные композиции плавятся и вероятность столкновения реакционноспособных центров резко возрастает. Завершение процессов образования разветвленных и трехмерных структур отмечается на ТМК резким увеличением жесткости. Для контрольной системы этот скачок характеризуется температурным интервалом 120—140 °С, для СФК-20 — 130—150, СФК-40 — 130—160, СФК-60 — 140—160 и СФК-100 — 145—165 °С. Повышение температуры образования резитов, вероятно, связано с активацией и раскрытием лактамного цикла, т. е. именно эта реакция в данном случае является лимитирующей стадией процесса отверждения. Ее можно описать следующими уравнениями:



где R — остаток фенолоформальдегидного олигомера.

После активации лактамного цикла скорость отверждения становится значительной и превышает контрольную систему (об этом свидетельствует угол наклона ТМК).

Снижение реакционной способности олигомера при частичной блокировке метилольных групп в некоторой степени компенсируется повышением нуклеофильности системы и каталитическим действием карбоксильной группы. Следовательно, в условиях переработки необходимо стремиться использовать максимальное число боковых заместителей в качестве сшивающих агентов. Это может быть достигнуто повышением температуры переработки, увеличением скорости прогрева пакета или применением катализаторов-ускорителей.

Достижение максимальной жесткости полимерами соответствует, вероятно, такому состоянию системы, когда степень завершенности поликонденсационных процессов стремится к максимуму, а доля деструктивных процессов мала. На ТМК этот период характеризуется постоянными значениями условной жесткости. Продолжительность нахождения полимера в этом состоянии

зависит от его состава и для контрольного составляет 14 мин, СФК-20—15, СФК-40—14, СФК-60—9, СФК-100—3 мин. Следовательно, введение капрола в количествах до 40 % повышает термостойкость системы, а в количествах, больших 40 %, значительно ее снижает. Дальнейший ход ТМК подтверждает вышесказанное. Превышение оптимальных количеств капрола в композиции снижает максимальные значения условной жесткости и скорость ее достижения.

Оценивая работу полимера в динамическом режиме, можно отметить, что СФК-40 имеет максимальные жесткость и прочность.

У полимера СФЖ-3013 момент увеличения жесткости наступает быстрее, чем у всех систем, однако абсолютные значения жесткости ниже, чем у СФК-20 и СФК-40. Последнее можно объяснить тем, что в процессе отверждения полимера дополнительно образуется большее число водородных связей, чем в модифицированных системах с боковыми заместителями. Система оказывается перенапряженной и, следовательно, менее стабильной.

Максимальные значения жесткости для карбамидоформальдегидных полимеров (рис. 2) значительно меньше, чем для фенолоформальдегидных, и сдвинуты в область температур

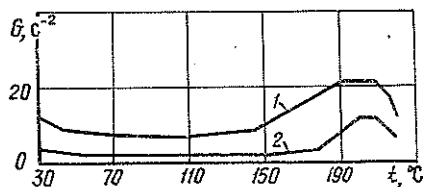


Рис. 2. ТМК карбамидоформальдегидных полимеров.

1 — КФК-10; 2 — М-70; скорость подъема температуры 5 °/мин.

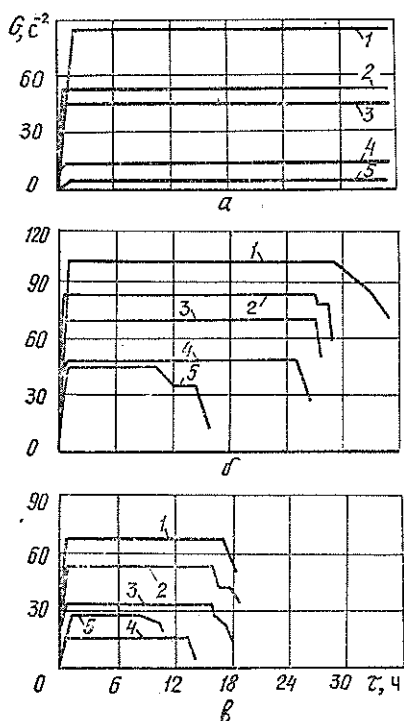


Рис. 3. Изменение абсолютной жесткости G фенолоформальдегидных полимеров в изотермических условиях. 1 — СФК-40; 2 — СФК-60; 3 — СФК-20; 4 — СФЖ-3013; 5 — СФК-100.

170—180 °С. Разрушение карбамидоформальдегидных полимеров наступает раньше и протекает с более высокой скоростью.

Последняя область ТМК (рис. 1) имеет, в отличие от карбамидоформальдегидных полимеров, как бы два участка (кроме системы СФК-100). На первом участке, возможно, происходит термоокислительная деструкция немодифицированной или малоструктурированной части полимера. Особенно резко это выражено для систем СФК-20 и СФК-40. На втором участке происходит деструкция основной массы полимера, причем скорость деструкции для модифицированной системы ниже, чем для контрольной. Это можно объяснить ингибирующим влиянием модификатора на реакции деструкции.

С целью установления поведения полимеров под действием постоянных температур нами проведены исследования в изотермическом режиме. Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 3.

ТМК показывают, что введение капрола в фенолоформальдегидную систему достаточно эффективно с точки зрения повышения прочности и термостабильности. Максимальный прирост жесткости для всех систем происходит при температуре 150 °С. С увеличением температуры до 200 °С жесткость систем снижается: контрольной — в 3 раза; СФК-40 — в 1,49; СФК-20 — в 1,56; СФК-60 — в 1,71; СФК-100 — в 1,6 раза. Это указывает в первую очередь на деструктивные процессы, происходящие в фенолоформальдегидном полимере, и на снижение прочности материала под действием повышенных температур. Стабилизирующее действие капрола, при введении его до 60 %, также очевидно при сравнении участков ТМК с максимальными значениями жесткости. Работоспособность фенолоформальдегидных полимеров при 150—200 °С за счет предлагаемой модификации может быть повышена на 16—30 %. Характер ТМК модифицированных капролом карбамидоформальдегидных [1] и фенолоформальдегидных полимеров свидетельствует о схожести механизмов отверждения и позволяет установить влияние амидного и фенольного компонентов на свойства полимерных систем.

Модифицированные фенолоформальдегидные полимеры можно использовать в качестве связующего в производстве древесностружечных плит и клеев для склеивания фанеры, что выгодно с точек зрения повышения качества и снижения себестоимости продукции.

ЛИТЕРАТУРА

[1]. Тришин С. П., Цветков В. Е. Термомеханические исследования модифицированных карбамидоформальдегидных полимеров. — Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1984, № 5, с. 83—86.

Поступила 24 февраля 1986 г.

УДК 674.816.2

СТОХАСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА СМЕШИВАНИЯ ДРЕВЕСНЫХ ЧАСТИЦ СО СВЯЗУЮЩИМИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

О. Г. БАРАШКО, П. В. ПОЛЗИК

Белорусский технологический институт

Важная стадия в производстве древесностружечных плит (ДСП) — процесс смешивания древесных частиц со связующим. Этот процесс обуславливается рядом технологических и экономических особенностей: