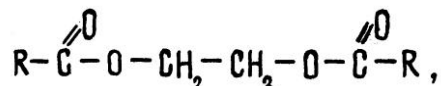


по реакции этерификации с этиленгликолем – сложный эфир (Э)



где R – радикал октадекадиеновой кислоты.

Образцы ДВП пропитывали расплавами Д и Э при температуре 125 °С, из них отбирали по 6 шт. с отклонением по поглощенной добавке не более 5 %. Термообработку всех образцов проводили при температуре 155 и 175 °С в течение 4 ч с отбором проб на исследование через каждые 0,5 ч. Измельченные образцы исчерпывающе экстрагировали диэтиловым эфиром в аппарате Сокслета [5]. Предел прочности при статическом изгибе $\sigma_{изг}$ определяли согласно ГОСТ 19592–80.

Для определения кинетических параметров фиксировали изменение содержания веществ, вступивших в реакцию. Необходимо учесть, что ДВП, будучи изготовленными из древесины, содержат вещества, подобные тем, которые мы вводим, а именно ВЖК в свободном виде и в виде глицеридов [11]. В самих плитах в процессе термообработки могут образовываться вещества, экстрагируемые диэтиловым эфиром. Кроме того, ДВП и вводимые в них добавки могут терять вещества в виде летучих. В конечном счете, изменение содержания веществ, вступивших в реакцию, определяли по формуле

$$C = \frac{Q_{доб} (100 - I) - G_{ДВП} K M_e - G_e P}{Q_{доб} (100 - I)},$$

где $Q_{доб}$ – масса поглощенной добавки, г;

I – выход летучих веществ добавки, %;

$G_{ДВП}$ – масса ДВП-основы, г;

K – массовая доля потерь образцом ДВП летучих веществ;

M_e – массовая доля эфирорастворимых веществ ДВП-основы;

$P = 100 - m$;

m – количество эфирорастворимых веществ добавки, %;

G_e – количество эфирорастворимых веществ ДВП-основы, г.

Величину аддитивности летучих веществ, образующихся при термообработке, проверяли по формуле

$$A = [(G_{ДВП} K + M_{доб} I) / M] 100,$$

где $G_{ДВП}$ – масса образца ДВП перед пропиткой, г;

$M_{доб}$ – масса поглощенной данным образцом добавки, г;

M – масса образца ДВП после пропитки, г.

В процессе термической обработки компоненты древесного вещества и введенные в ДВП добавки испытывают определенные изменения. Так, масса Д в зависимости от температуры теряет в виде летучих от 4,1 % при температуре 155 °С в первые 0,5 ч до 25,0 % при 175 °С за 4,0 ч, а Э – соот-

ветственно от 2,8 до 21,2 % (рис. 1). Количество летучих, выделяющихся из пропитанных ДВП (как для Д, так и для Э), существенно меньше, чем у ДВП-основы и чем должно было бы выделяться из пропитанных ДВП в случае аддитивности.

Данный факт свидетельствует о взаимодействии вводимых добавок с компонентами древесного волокна, появлении более термостабильных, чем каждый компонент в отдельности, соединений. При этом «защитные» свойства Д и Э практически одинаковы. В процессе термообработки каждая вводимая добавка и вещества ДВП-основы, растворимые в диэтиловом эфире, теряют эту способность (табл. 1).

В большей степени это выражено у чистого Э, что объясняется способностью данного соединения образовывать пространственные структуры за счет ненасыщенности радикалов кислот. Причем октадеценивая кислота, как октадекадиеновая и октадекатриеновая кислоты, способна к подобным превращениям [3].

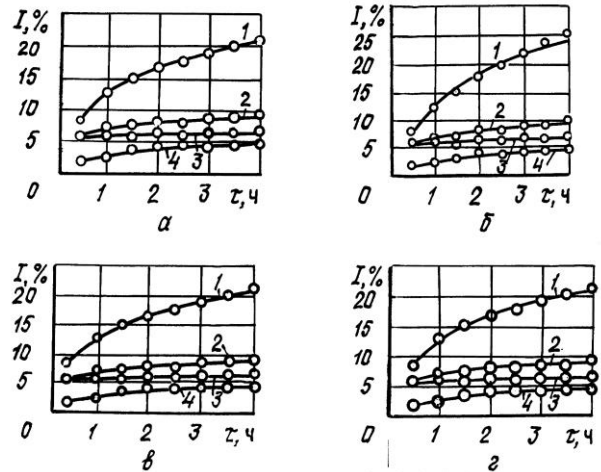


Рис. 1. Влияние продолжительности τ и температуры термообработки на выход летучих веществ I : а, б – 175 °С; в, г – 155 °С; 1 – чистая добавка; 2 – количество летучих при аддитивности; 3 – пропитанная ДВП; 4 – ДВП-основа

Таблица 1

Влияние температуры и продолжительности термообработки на количество веществ, растворимых в диэтиловом эфире

Продолжительность, ч	Растворимость в диэтиловом эфире, %					
	Э		Д		ДВП-основа	
	155 °С	175 °С	155 °С	175 °С	155 °С	175 °С
0,5	99,5	99,5	99,5	99,4	0,89	0,78
1,0	98,9	97,9	99,5	99,4	0,89	0,59
1,5	96,5	94,5	99,5	99,3	0,87	0,59
2,0	92,5	91,6	98,9	96,7	0,83	0,50
2,5	89,5	88,3	98,5	94,2	0,63	0,49
3,0	82,9	79,5	97,7	88,4	0,63	0,43
3,5	78,5	72,3	96,8	70,7	0,57	0,34
4,0	77,7	70,6	95,7	65,3	0,43	0,34

Таблица 2
Кинетические показатели конверсии эфирорастворимых веществ ДВП-основы и карбоксильных групп октадекадиеновой кислоты

Вещество	Константа скорости реакции		Энергия активации, кДж/моль
	155 °С	175 °С	
ЭВ	$7,8120 \cdot 10^{-5}$	$1,4683 \cdot 10^{-4}$	50,4
ОФ	$6,9859 \cdot 10^{-6}$	$1,9837 \cdot 10^{-6}$	100,5

Изменение количества эфирорастворимых веществ (ЭВ), основную часть которых составляют ВЖК [2], извлекаемые из ДВП-основы, идет по второму порядку, что характерно для реакций этерификации. Этот факт подтверждает заключение об участии ВЖК в межволоконном взаимодействии с лигнином [8]. В исследуемых условиях реакция протекает с энергией активации 50,4 кДж/моль (табл. 2).

Для сравнения было проведено исследование в вышеприведенных условиях реакции взаимодействия октадеценной кислоты с фенилпропанолом-1 (ОФ), являющимся моделью первичной гидроксильной группы фенилпропанового звена лигнина. Расчет кинетики данной реакции по октадеценной кислоте проведен по методике [10], результаты представлены на рис. 2 и в табл. 2.

Установлено, что реакция, протекающая в гомогенной среде по второму порядку, имеет энергию активации 100,5 кДж/моль.

Уменьшение величины энергии активации реакции ЭВ с лигнином ДВП-основы по сравнению с ОФ, вероятно, связано с кислотностью среды (рН 4,5) и с тем, что операции термообработки предшествовала стадия горячего прессования при температуре 200 °С.

Вышеприведенные данные позволили рассчитать изменение количества вступивших в реакцию с лигнином введенных добавок в зависимости от продолжительности термообработки (рис. 3, а): у Э при 175 °С за 4 ч оно достигает 65,5, у Д – 52,7 %.

В обоих случаях зависимость изменения количества вступивших в реакцию с лигнином веществ имеет s-образный характер, аналогично изменяется и прочность ДВП (рис. 3, б). Увеличение прочности образцов ДВП зависит от количества прореагировавшей добавки.

Расчет показал, что порядок реакции взаимодействия вводимых добавок и лигнина приблизительно равен 0,5.

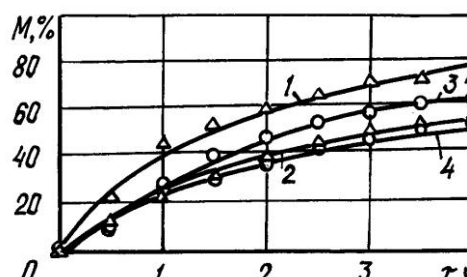


Рис. 2. Влияние продолжительности реакции на конверсию (M) COOH-групп (1, 2) и ЭВ (3, 4) при температуре 175 (1, 3) и 155 °С (2, 4)

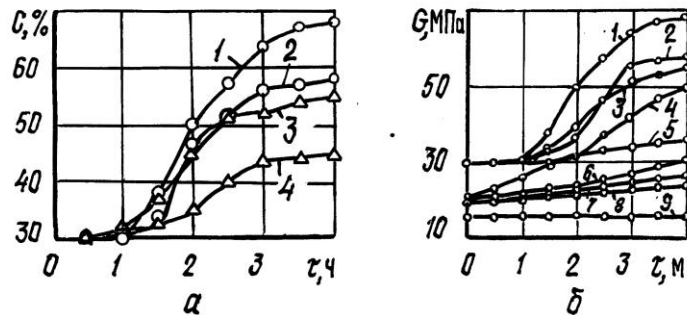


Рис. 3. Влияние продолжительности термообработки τ на выход эфирорастворимых веществ C (а) и прочность древесноволокнистых плит G (б) при различной температуре: 1, 3, 5, 7, 9 – 175 °С; 2, 4, 6, 8 – 155 °С; 1, 2 – ДВП + Э; 3, 4 – ДВП + Д; 5, 6 – ДВП-основа; 7, 8 – ДВП без эфирорастворимых; 9 – ДВП из белой сульфатной целлюлозы березы

Для подтверждения того, что эти реакции носят топахимический характер, был построен график зависимости $\lg [-\lg (1 - C)] = f\tau$ (рис. 4). Изображенные на нем прямолинейные зависимости свидетельствуют в пользу данного предположения [1].

Для определения энергии активации использовали изменение скорости реакции ($\Delta C_i / \Delta \tau_i$) взаимодействия вводимых добавок и лигнина, а также соотношение времен достижения максимальной скорости реакции при принятых температурах термообработки (τ_{155} / τ_{175}). Значения этих величин находили по рис. 5.

Энергию активации определяли по следующим формулам [6]:

$$E(1/T_1 - 1/T_2) \lg e/R = \lg [(\tau_{155} / \tau_{175})]$$

или

$$E(1/T_1 - 1/T_2) \lg e/R = \lg [(\Delta C_2 / \Delta \tau_2) / (\Delta C_1 / \Delta \tau_1)]$$

Рассчитанные и представленные в табл. 3 значения энергии активации говорят о том, что с кинетической точки зрения применение Э и Д равнозначно.

Если учесть время достижения максимальной скорости набора прочности, то модификацию высшими жирными кислотами таллового масла предпочтительней проводить в направлении получения эфиров.

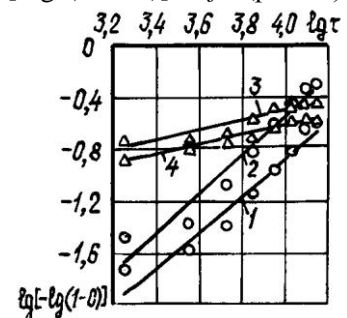


Рис. 4. Логарифмическая зависимость количества образовавшегося продукта от τ (обозначение кривых см. на рис. 3)

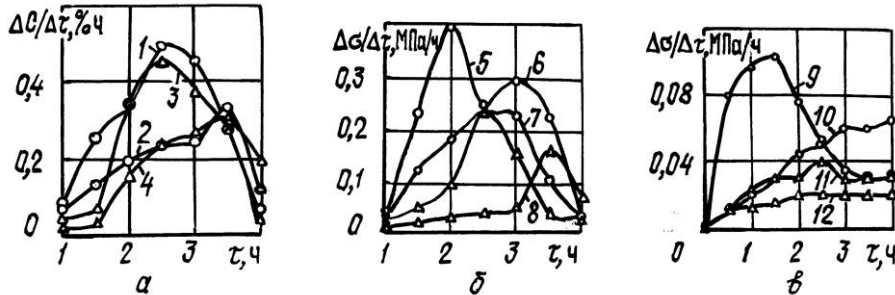


Рис. 5. Влияние продолжительности термообработки на изменение скорости взаимодействия вводимых добавок (а) и скорость изменения прочности ДВП (б, в) при различной температуре: 1, 3, 5, 7, 9, 11 – 175 °С; 2, 4, 6, 8, 10, 12 – 155 °С; 1, 2 – Э; 3, 4 – Д; 5, 6 – ДВП + Э; 7, 8 – ДВП + Д; 9, 10 – ДВП-основа; 11, 12 – экстрагированная ДВП-основа

Таблица 3

Зависимость энергии активации реакции взаимодействия от водимой добавки

Вариант расчета	Энергия активации, кДж/моль, при введении добавки			
	Э	ДВП + Э	Д	ДВП + Д
$\Delta\sigma / \Delta\tau$	25,9	–	18,9	–
$\Delta\sigma / \Delta\tau$	–	25,0	–	34,2
τ_2 / τ_1	26,9	32,5	14,6	26,9

Кроме того, для определения кинетических параметров процесса термообработки ДВП можно использовать изменение скорости процесса накопления прочности или время достижения максимальной скорости увеличения прочности.

При этом, прочность ДВП-основы и ДВП, изготовленной из древесной массы, предварительно проэкстрагированной серным эфиром, изменяется по-разному (рис. 3, б и рис. 5, б, в): прочность ДВП-основы – по второму порядку с энергией активации 49,3 кДж/моль, прочность ДВП из экстрагированного волокна – по первому порядку с энергией активации 18,0 кДж/моль.

Таким образом, количество содержащихся ВЖК в ДВП определяет характер реакций, способствующих увеличению прочности плит. При избытке ВЖК реакции носят топохимический характер с дробным порядком 0,5 и энергией активации от 18,0 до 34,0 кДж/моль (в зависимости от введенной добавки). При эквимолекулярном соотношении с низкомолекулярной фракцией лигнина реакции идут по второму порядку с энергией активации 50,0 кДж/моль. При отсутствии ВЖК в реакции участвует лигнин, и она идет по первому порядку с энергией активации 18,0 кДж/моль.

Следовательно, для расчета кинетических параметров образования древесноволокнистых плит в процессе термообработки можно использовать

соотношение максимальных скоростей увеличения прочности или соотношение времени достижения ее максимальной величины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Еремин Е.Н.* Основы химической кинетики. – М.: Высш. шк., 1976. – 541 с.
2. *Зандерманн В.* Природные смолы, скипидары, талловое масло (химия и технология). – М.: Лесн. пром-сть, 1964. – 576 с.
3. Исследование кинетики термической полимеризации жирных кислот таллового масла / А.А. Багаев, Ю.А. Мальков, А.И. Киприанов, Г.И. Царев // ЖПХ. – 1984. – № 1. – С. 155–158.
4. *Киприанов А.И., Царев Г.И., Багаев А.А.* Превращения жирных кислот таллового масла в процессе их димеризации // Лесн. журн. – 1979. – № 3. – С. 78–85. – (Изв. высш. учеб. заведений).
5. Практические работы по химии древесины и целлюлозы / А.В. Оболенская, В.П. Щеголев, Г.Л. Аким и др. – М.: Лесн. пром-сть, 1965. – 411 с.
6. Расчеты химико-технологических процессов / Под ред. И.П. Мухленова. – Л.: Химия, 1982. – 248 с.
7. *Солечник Н.Я., Шишкина А.П., Царев Г.И.* Влияние экстрактивных веществ на свойства плит сухого формования // Лесн. журн. – 1968. – № 5. – С. 68–76. – (Изв. высш. учеб. заведений).
8. *Царев Г.И., Леонович А.А.* Закономерности образования ДВП с использованием талловых продуктов // Изв. СПб ЛТА. – 1995. – Вып.3 (161). – С. 169–180.
9. *Шишкина А.П., Царев Г.И.* О взаимодействии высших жирных кислот с древесным волокном при нагревании // Лесн. журн. – 1974. – № 4. – С. 21–29. – (Изв. высш. учеб. заведений).
10. *Шмид Р., Сапунов В.Н.* Неформальная кинетика в поисках путей химических реакций. – М.: Мир, 1985. – 263 с.
11. Экстрактивные вещества древесины и значение их в целлюлозно-бумажном производстве // Под ред. В.Э. Хиллиса. – М.: Лесн. пром-сть, 1965. – 505 с.

С.-Петербургская государственная
лесотехническая академия

Поступила 13.03.01

G.I. Tsarev

Kinetic Regularities of Fiberboard Interaction with Introduced Additives at Heat Treatment Stage

Kinetic regularities are used for fiberboard formation with participation of esters of higher fatty acids of tall oil and dimeric derivatives of these acids at thermal treatment stage.