

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Гермер Э. И., Шагаев О. В. Взаимосвязь изменения функционального состава лигнина и делигнификации в процессе кислородно-щелочной варки целлюлозы // Тез. докл. 7-й Всесоюз. конф. по химии и использованию лигнина—Рига, 1987.— С. 94—97. [2]. Гермер Э. И., Шагаев О. В. Экологически безопасный кислородно-щелочной способ варки: повышение прочностных свойств и выхода полуфабриката при сокращении расхода кислорода // Бум. пром-сть.—1989.—№ 2.— С. 8—9. [3]. Закис Г. Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных.—Рига, 1987.— 230 с. [4]. Зильберглейт М. А., Резников В. М. Принципы кинетической оценки превращений лигнина в химических реакциях // Химия древесины.—1988.— № 6.— С. 62—68. [5]. Изменение химического состава щелоков кислородно-щелочной варки древесины. 2. Групповой состав эфириноизвлекаемых соединений / Л. Н. Петрушенко, С. А. Медведева, В. А. Бабкин и др. // Химия древесины.—1980.—№ 1.— С. 71—74. [6]. Кокоревич А. Г., Гравитис Я. А., Озоль-Калнин В. Г. Развитие склейлинового подхода при исследовании надмолекулярной структуры лигнина. Лигнин как фрактальный объект (Обзор) // Химия древесины.—1989.—№ 1.— С. 3—24. [7]. Пасечник Н. И., Грушенко М. М. Методика выделения лигнина из щелоков кислородно-щелочной делигнификации // Химия древесины.—1980.—№ 4.— С. 111—112. [8]. Шагаев О. В., Гермер Э. И. Изучение кислородно-щелочного лигнина. 4. Получение представительных препаратов лигнина из щелоков // Химия древесины.—1991.—№ 1.— С. 81—86. [9]. Germer E. I., Shagaev O. V. Conversion of lignin in a process of real oxygen-alkaly pulping // 5-th Intern. Symp. on Wood and Pulping Chemistry.—Raleigh, NC, USA, 1989.—Poster sessions.—P. 71—82. [10]. Oxygen-alkaly delignification of wood / L. O. Joffe, Yu. S. Ivanov, Yu. P. Vorobyev и др. // Pulp and Paper International.—1989.—N 12.—P. 50—52. [11]. Pepper I. M., Baylis P. E. T., Adler E. The isolation and properties of lignins obtained by the acidolysis of spruce and aspen woods in dioxanewater medium // Can. J. Chem.—1959.—Vol. 37.—P. 1241—1248. [12]. Yan I. F. Kinetics of delignification: a molecular approach // Science.—1982.—Vol. 215, N. 4538.—P. 1390—1392.

Поступила 24 января 1992 г.

УДК 541.64 : 543.42

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБРАЗЦОВ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Н. И. КОРШУНОВА, В. В. ГЛУХИХ, С. А. ОРЛОВ,  
В. М. БАЛАКИН

Уральский лесотехнический институт

В производстве древесных композиционных материалов во всем мире широко используют связующие на основе термореактивных карбамидоформальдегидных олигомеров (КФО). Изделия из них имеют высокий уровень выделения токсичного формальдегида и неудовлетворительную устойчивость к термогидролитической деструкции.

Известно, что на свойства полимерных композитов значительное влияние оказывает структура отвержденного полимера, которая, в свою очередь, зависит от химического строения исходных компонентов, направления и скоростей реакций отверждения связующего.

Установлено [1], что использование для отверждения КФО вместо хлористого аммония (ХА) реагента ОХА, выпускаемого Нижнетагильским ПО Уралхимпласт (ТУ 6-00-5651766-2—88) и содержащего до 5 % мас. полиэтиленполиаминов, позволяет изготавливать древесностружечные плиты и фанеру пониженной токсичности.

Цель данной работы — изучить структуры продуктов отверждения промышленных образцов КФО в композиции с ХА и реагентом ОХА методом ИК-спектроскопии.

При исследовании использовали промышленные образцы наиболее широко применяемых в производстве древесностружечных плит и фа-

неры олигомеров марок КФ-Ж, КФ-О, КФ-МТ-15, в технологии синтеза которых предусмотрено различное исходное мольное отношение формальдегида (Ф) и карбамида (К), равное 1,6; 1,3; 1,2. Отвердители (ХА и ОХА) также взяты из промышленных партий, поступающих на деревообрабатывающие предприятия.

Из КФО, 20 %-х водных растворов отвердителей и дистиллированной воды при перемешивании готовили смеси с содержанием в них 50 % мас. абс. сухих олигомеров. Количество отвердителя в смеси брали в соответствии с применяемыми в деревообрабатывающей промышленности рецептурами: 1 % ХА и 5 % ОХА от массы абс. сухого олигомера.

Связующие отверждали в термошкафу при обычном давлении и температурах 100, 130, 160 °С. ИК-спектры снимали на спектрофотометре «Specord IR-75» в области 2000...700 см<sup>-1</sup>. Исходные олигомеры готовили для съемок в виде пленок на пластинках KRS-5, а отвержденные полимеры — в виде таблеток с КВг. Каждый эксперимент повторяли по 2—3 раза. Интерпретацию ИК-спектров и их обработку проводили по методикам, предложенным В. П. Шеницыной и Н. Н. Молотковой [2], исходя из значений максимальной оптической плотности  $D_i$  полос поглощения в области характерных частот  $\nu$ .

На рис. 1, а приведены ИК-спектры исходных КФО. Анализ спектров показывает, что независимо от марки промышленные образцы олигомеров содержат в своем составе следующие реакционноспособные группировки: циклические ( $\nu = 810$  см<sup>-1</sup>), метоксильные ( $\nu = 900$  см<sup>-1</sup>), метилольные ( $\nu = 1020$  см<sup>-1</sup>), метилольные производные карбамида ( $\nu = 1360$  и  $\nu = 1460$  см<sup>-1</sup>), первичные и вторичные амидные (1250, 1550 и 1650 см<sup>-1</sup>).

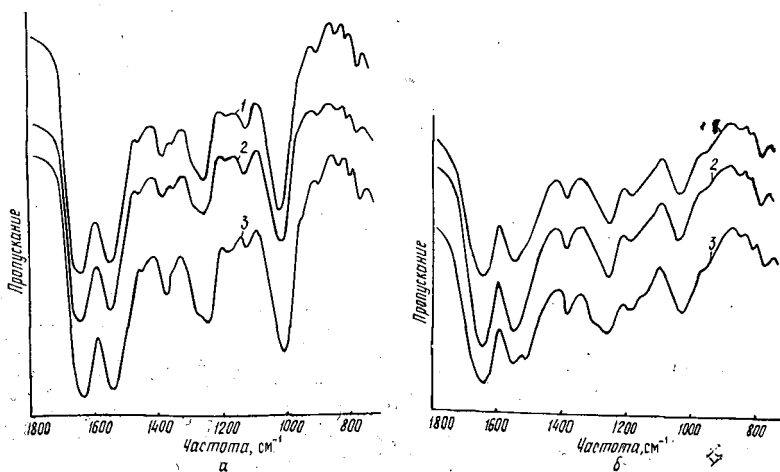


Рис. 1. ИК-спектры исходных (а) и отвержденных в течение 5 мин при температуре 100 °С в присутствии реагента ОХА (б) карбамидоформальдегидных олигомеров: 1 — КФ-МТ-15; 2 — КФ-О; 3 — КФ-Ж

ИК-спектры олигомеров, высушенных по методике [4], полностью аналогичны спектрам товарной формы КФО.

Абсолютные стандартные отклонения при определении содержания метилольных групп (МГ), метилолкарбамидов (МК), циклических структур (ЦС) и доли третичного азота (ТА) составили соответственно 1, 2, 0,8 мас. и 3 % отн. (относительного содержания всего азота в олигомерах).

Химический состав КФО, приведенный в табл. 1, рассчитан по следующим формулам [2]:

$$\text{МГ} = 40 [D_{1020}/D_{1650} - 0,1 (\Phi : \text{К})];$$

$$\text{ЦС} = 47,5 D_{810}/D_{1380};$$

$$\text{МК} = 127 (D_{1360}/D_{1380} - 0,7);$$

$$\text{ТА} = (1 - D_{1150}/D_{1650}) 100.$$

Данные табл. 1 не позволяют говорить о том, что в промышленных образцах КФО наблюдается пропорциональная зависимость между мольным соотношением формальдегида и карбамида при синтезе олигомеров и содержанием в них реакционноспособных группировок. Следует отметить также, что КФ-0 и КФ-МТ-15 содержат в своем составе значительные количества низкомолекулярных метилольных производных карбамида.

Таблица 1

Марка КФО	Содержание группировок в КФО, % мас.			Доля ТА, % отн.
	МГ	МК	ЦС	
КФ-Ж	16	0	6,2	12
КФ-0	21	30	5,0	5
КФ-МТ-15	18	29	6,2	10

Анализ ИК-спектров продуктов структурирования КФО с отвердителями (рис. 1, б и данные рис. 2) показал, что для всех связующих заметные изменения содержания химических группировок происходят в течение 5 мин после начала нагревания. При этом низкомолекулярные МК и метоксильные группы полностью расходятся уже за 0,5... 1,0 мин после начала нагревания смеси КФО с отвердителями. По ходу процесса отверждения КФО наблюдаются колебания в содержании МГ и доли ТА в зависимости от продолжительности отверждения связующих [3], что объясняется конкурирующими реакциями гидролиза в отвержденных полимерах. Наличие в спектрах полос поглощения в области  $1180 \text{ см}^{-1}$  и отсутствие их в области  $1150 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует о преобладании уроновых циклов в циклических структурах отвержденных полимеров.

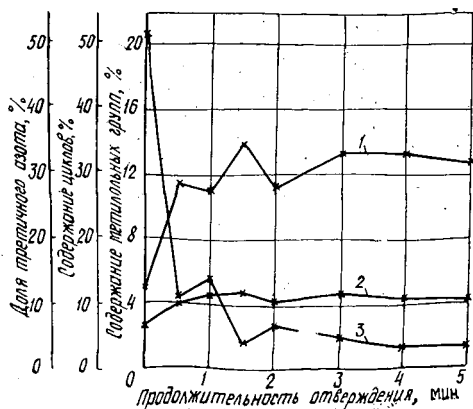


Рис. 2. Изменение доли ТА (1), содержания ЦС (2) и МГ (3) от продолжительности отверждения олигомера КФ-Ж в присутствии реагента ОХА при температуре  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Учитывая сложный и неодинаковый колебательный характер изменения некоторых группировок отвержденных КФО в начальный период структурирования, было решено сравнивать химический состав исходных и отвержденных олигомеров в течение 5 мин (табл. 2).

Таблица 2

Марка КФО	Отвердитель	Конверсия химических группировок КФО, % отн., при температуре отверждения, °С								
		100			130			160		
		МГ	ЦС	ТА	МГ	ЦС	ТА	МГ	ЦС	ТА
КФ-Ж	ХА	51	-37	-100	54	-31	-88	82	-94	-242
	ОХА	72	-115	-104	72	-53	-129	91	-77	-167
КФ-МТ	ХА	39	0	-60	32	3	-50	43	-17	-90
	ОХА	37	20	-70	34	48	-90	43	20	-230
КФ-МТ-15	ХА	33	-5	25	32	18	30	41	16	-15
	ОХА	19	34	60	34	26	10	33	100	40

Данные табл. 2 показывают, что наблюдается достаточно устойчивая связь между степенью конверсии МГ, долей ТА и содержанием ЦС в продуктах отверждения КФО с мольным соотношением формальдегида и карбамида при синтезе олигомеров.

Так, в ряду продуктов отверждения КФ-Ж, КФ-МТ и КФ-МТ-15 (при снижении  $\Phi$ : К от 1,6 до 1,2) происходит уменьшение степени конверсии МГ, прироста доли ТА и ЦС. Такая тенденция наблюдается, с некоторыми исключениями для обоих отвердителей при всех исследованных температурах отверждения.

Продукты отверждения КФ-Ж, по сравнению с другими олигомерами, имеют большие степень конверсии МГ, прирост доли ТА и количества ЦС. Большинство продуктов отверждения КФ-0 и КФ-МТ-15 близки по характеру и степени изменения показателей состава, за исключением доли ТА, которая у отвержденных композиций с КФ-МТ-15, в отличие от других типов олигомеров, меньше, чем в исходном.

Температура отверждения наиболее заметно влияет на содержание МГ только в продуктах отверждения смолы КФ-Ж (с ростом температуры содержание МГ уменьшается), а также на увеличение доли ТА при отверждении КФ-Ж и КФ-0.

Выявлено влияние типа отвердителя на конверсию МГ при отверждении связующих на основе олигомера КФ-Ж и изменение содержания ЦС в продуктах отверждения олигомеров КФ-МТ и КФ-МТ-15. При этом использование реагента ОХА приводит к большей конверсии МГ и снижению содержания ЦС.

Аналогичные закономерности характерны для КФО, отвержденных на подложке из березового шпона при небольшом избыточном давлении.

Следует отметить, что метод ИК-спектроскопии не дает однозначного ответа о химическом строении КФО и продуктов их отверждения. Полученные данные лишь косвенно свидетельствуют о том, что закономерности влияния на выделение формальдегида из древесных композиционных материалов мольного соотношения формальдегида и карбамида при синтезе КФО, температуры отверждения и типа отвердителя обусловлены не только степенью сшивки макромолекул отвержденного полимера и концентрацией МГ, но и остаточным содержанием в них ЦС уранового типа.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Глухих В. В., Орлов С. А., Елсукова С. В. Оптимизация процессов получения малотоксичных древесностружечных плит // Технология древесных плит и

пластиков: Межвуз. сб.— Свердловск, 1989.— С. 69—75. [2]. Молоткова Н. Н. Функциональный состав олигомеров и его влияние на химическую структуру отвержденных мочевино-формальдегидных смол: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— М., 1988.— 21 с. [3]. Пшеницына В. П., Молоткова Н. Н., Шабадаш А. Н. О колебании концентраций метилольных групп при отверждении мочевиноформальдегидных олигомеров // Высокомолекулярные соединения.— 1986.— Т. 28, № 6.— С. 403—405. [4]. Christensen G. Analysis of functional groups in amino resins // Progr. Org. Coat.— 1980.— N 5.— P: 211—239.

Поступила 13 января 1992 г.

УДК 577.115.3

## КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА ЖИРНЫХ КИСЛОТ ЛИСТЬЕВ КЛЕНА ОСТРОЛИСТНОГО В ТЕЧЕНИЕ ЛЕТНЕГО ПЕРИОДА

И. Я. КИСЕЛЕВ

Лесотехническая академия (г. Санкт-Петербург)

В живых клетках листьев растений непрерывно протекает биосинтез жирных кислот (ЖК), которые расходуются на образование липидов (триглицеридов, фосфоглицеридов, гликоглицеридов и др.).

Фосфоглицериды, или фосфолипиды, являются структурными компонентами клеточных мембран. Они относятся к полярным липидам, имеющим высокое содержание ненасыщенных ЖК с  $C_{18}$  (олеиновая  $C_{18:1}$ , линолевая  $C_{18:2}$ , линоленовая  $C_{18:3}$ ), двойные связи которых имеют *цис*-конфигурацию.

Такой состав ЖК мембранных липидов обуславливает низкую температуру фазового перехода из кристаллического в жидкокристаллическое состояние, подвижность структуры липидного биослоя и проницаемость клеточных мембран.

Клеточные мембраны химически не статичны и для поддержания постоянства их состава должен непрерывно протекать процесс обновления липидов [1, 3—6].

Цель данной работы — изучить изменение состава ЖК листьев древесных растений в течение летнего периода.

Для эксперимента выбрано одно дерево — клен остролистный, возраст около 30 лет, произрастающее на хорошо освещенном свободном пространстве в экологически чистом районе Ленинградской области.

Пробы листьев отбирали в середине каждого летнего месяца, до наступления осеннего оттока питательных веществ из листьев.

Для каждой пробы на южной и северной сторонах середины кроны дерева отбирали световые и теневые листья, смешивая их в равных по массе количествах.

Экстракцию липидов и свободных ЖК из усредненных по массе проб листьев проводили при помощи петролейного эфира по известной методике [2].

Суммарный состав связанных и свободных ЖК, выделенных из эфирного экстракта, определяли методом газожидкостной хроматографии, ЖК метилировали метиловым спиртом.

Для разделения метиловых эфиров ЖК использовали прибор Chrom-5 (Чехословакия) с колонкой, заполненной 5 %-м полиэтиленгликольадипатом на целите 545. Стандартом служила маргариновая кислота.

Качественный и количественный (в процентах по массе) состав ЖК листьев клена остролистного, полученный в течение летнего периода 1990 г., представлен в таблице.