

УДК 630*824.81/85

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ,
МОДИФИЦИРОВАННОЙ АЛКИЛРЕЗОРЦИНАМИ**

Т. К. ВАРЕС, А. А. ЭЛЬБЕРТ

Таллинский политехнический институт
Ленинградская лесотехническая академия

Древесностружечные плиты (ДСП), изготовленные на основе карбаминоформальдегидных смол, включая и смолу марки КФ-МТ, не соответствуют существующим нормам по выделению и содержанию в них свободного формальдегида. Так как в настоящее время нет заменителей карбаминоформальдегидных связующих, обеспечивающих высокую производительность при прессовании ДСП, то исследователи обращаются к их модификации с целью снижения токсичности материала без ухудшения физико-механических свойств.

Один из вариантов снижения токсичности карбаминоформальдегидной смолы — модифицирование ее сланцевыми алкилрезорцинами (АР). Кинетика реакций АР с формальдегидом достаточно изучена. Показано, что реакционная способность АР в 4,3 раза выше, чем резорцина [2]. Установлено также, что стойкость соединений на карбамидных клеях может быть повышена модифицированием карбамидного полимера алкилрезорциновым олигомером [5].

В данной работе в качестве модификатора карбаминоформальдегидной смолы марки КФ-МТ (ГОСТ 14231—78) была использована выработанная на Кохтла-Ярвинском химвкомбинате смесь водорастворимых АР следующего состава, %*: резорцин — 1,2; 2-метилрезорцин — 2,2; 5-метилрезорцин — 44,9; 2,5-диметилрезорцин — 18,3; 5-этилрезорцин — 11,1; 5-метил, 2-этилрезорцин и 4,5-диметилрезорцин — 12,7; 2-метил, 5-этилрезорцин — 4,5; 2, 4, 5-триметилрезорцин — 3,0; неизвестные — 2,1.

Смолу КФ-МТ как готовый олигомерный продукт модифицировали путем смешивания ее с модификатором при температуре 35...40 °С.

Физико-химические свойства определяли сразу после смешивания с различным количеством АР (табл. 1).

Таблица 1

Физико-химические показатели
карбаминоформальдегидной смолы с АР

Содержание АР в КФ-МТ, %	Вязкость по ВЗ-4, с	рН	Продолжительность желатинизации при 100 °С, с	Массовая доля сухого остатка, %	Прочность клеевого соединения, МПа
0	48	7,41	69	65,7	1,55
0,5	53	7,34	73	65,8	1,58
1,0	56	7,33	75	65,3	1,60
1,5	59	7,19	76	64,4	1,60
2,5	62	7,18	78	64,4	1,74
5,0	66	7,15	86	63,8	1,72
10,0	72	6,89	95	63,6	1,51

Продолжительность желатинизации определяли в присутствии 1 % NH₄Cl в виде 20 %-го водного раствора. Прочность клеевого соединения определяли на образцах

* Хроматографический анализ выполнила Х. Раудсепп (ТПИ).

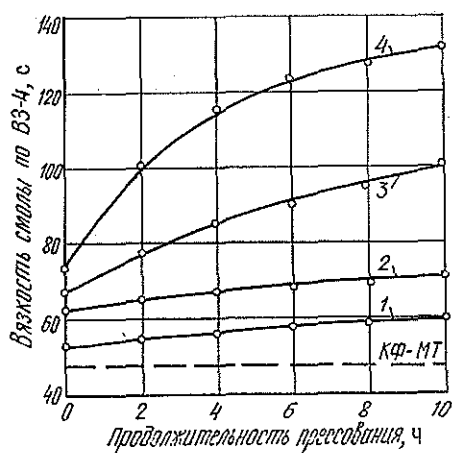


Рис. 1. Зависимость вязкости смолы КФ-МТ от продолжительности прессования при введении алкилрезорцинов, % по сухому остатку: 1—0,5; 2—2,5; 3—5; 4—10

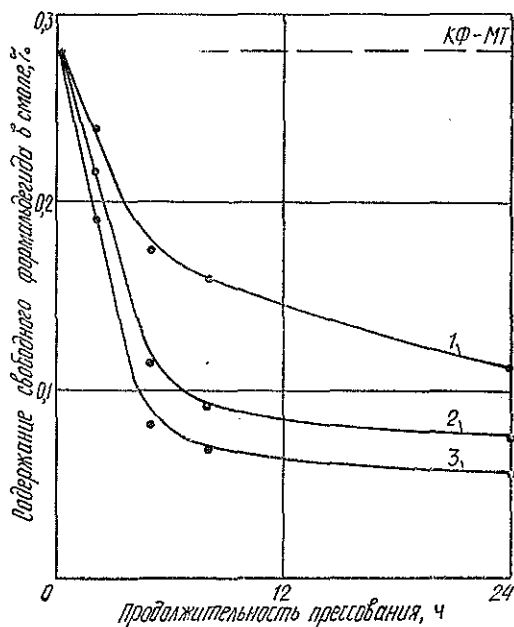


Рис. 2. Зависимость содержания свободного формальдегида смолы КФ-МТ от продолжительности прессования при введении алкилрезорцинов, % по сухому остатку: 1—0,5; 2—2,5; 3—10

трехслойной фанеры, изготовленных при температуре 125 °С, давлении пресса 1,7 МПа, с продолжительностью прессования 5,5 мин.

Из приведенных данных видно, что с возрастанием содержания в смоле АР увеличивается продолжительность желатинизации, но это заметно не влияет на прочность клеевого соединения. Некоторое снижение массовой доли сухого остатка связано с сублимацией АР в процессе сушки при 100 °С.

На рис. 1 и 2 показаны зависимости соответственно вязкости и количества свободного формальдегида в смоле от продолжительности прессования при различном содержании АР. Смесь АР переходит в жидкое состояние при температуре выше 50 °С, а при 20 °С обладает динамической вязкостью $350 \cdot 10^2$ Па · с. По этой причине вязкость частично повышается с увеличением содержания в смоле АР. Однако по данным рис. 2 выясняется, что между компонентами АР и формальдегидом протекает реакция, вызывающая структурные изменения в модифицированной смоле. Известно, что до 45 °С в нейтральной среде происходит реакция АР с диметилмочевинной без его конденсации [1].

Для изучения кинетики отверждения карбамидоформальдегидной смолы и ее различных модификаций был использован ротационный вискозиметр «Реотест» [7], с помощью которого измеряли изменения динамической вязкости конденсирующейся смолы в пределах температур 70...100 °С. В качестве отвердителя применяли 20 %-й водный раствор NH_4Cl в количестве 1 % в пересчете на сухой остаток смолы.

Получен набор типичных кривых, представленных на рис. 3. В работе [4] показано, что для определения константы скорости кинетической кривой достаточно располагать данными по любому параметру системы. Для получения более наглядных зависимостей между скоростями отверждения разных смесей смолы КФ-МТ с АР при разных температурах были найдены математические модели (по данным рис. 3) в следующем виде:

$$\eta = a\tau^b + \eta_0,$$

где η — вязкость системы, Па · с;
 η_0 — начальная вязкость, Па · с;
 τ — продолжительность прессования, с;
 a, b — константы уравнения.

Скорость изменения вязкости v выражается следующим уравнением:

$$v = \frac{d\eta}{d\tau} = K_{\text{усл}} \tau^n.$$

Здесь $K_{\text{усл}}$ — условная константа скорости.

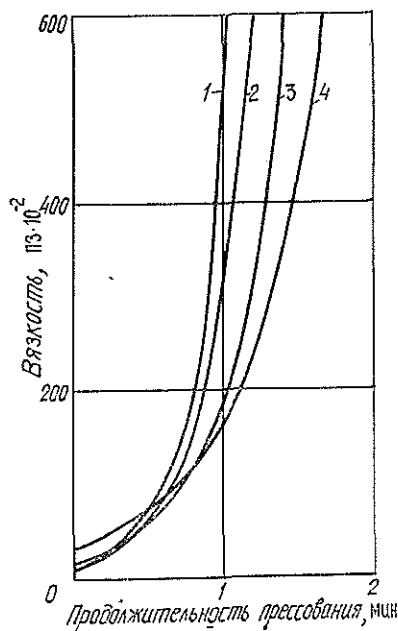


Рис. 3. Зависимость вязкости смолы КФ-МТ от продолжительности прессования при температуре 100 °С с содержанием алкилрезорцинов, % по сухому остатку: 1 — 0; 2 — 0,5; 3 — 2,3; 4 — 10

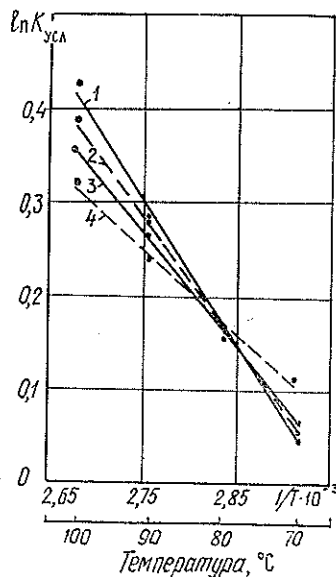


Рис. 4. Зависимость $\ln K_{\text{усл}}$ от $\frac{1}{T}$ смолы КФ-МТ с содержанием алкилрезорцинов, % по сухому остатку: 1 — 0; 2 — 0,5; 3 — 2,4; 4 — 10,3

На рис. 4 приведена зависимость $\ln K_{\text{усл}}$ от температуры для разных смесей. Увеличение $K_{\text{усл}}$ в интервале температур 70...100 °С замедляется с повышением содержания АР в карбамидоформальдегидной смоле. Подобное явление можно объяснить тем, что, в связи с уменьшением содержания свободного формальдегида в модифицированной смоле, соляная кислота, являющаяся катализатором отверждения, образуется в недостаточном количестве по реакции взаимодействия хлорида аммония с формальдегидом [6]. Можно предположить, что в процессе поликонденсации протекают и реакции между АР и диоксиметилмочевинной. При этом возможно образование соединений, подобных тем, что получены в работе [3] в результате реакций между резорцином и оксиметилмочевинами.

Для ДСП, полученных при использовании карбамидоформальдегидной смолы, содержащей АР, результаты приведены в табл. 2. Содержание свободного формальдегида определено в соответствии со стандартом EN 120 (перфораторный метод).

По результатам проведенной работы можно заключить, что применение АР снижает токсичность ДСП при незначительных изменениях

Таблица 2

Показатели ДСП, изготовленных на основе смолы КФ-МТ, с различным содержанием АР

Содержание АР в смоле КФ-МТ, % по сухому остатку	Содержание свободного формальдегида в ДСП, %, для продолжительности прессования (при 200 °С), мин/мм			Предел прочности при статическом изгибе, МПа	Набухание,
	0,16	0,18	0,21		
0	27,0	24,8	20,8	17,2	24,5
2,5	22,1	20,2	16,6	18,1	25,0
5,0	20,0	18,1	16,3	20,3	23,2
10,2	16,7	13,0	9,8	19,6	20,5

показателей прочности на статический изгиб. При промышленном использовании целесообразно применять АР для модифицирования карбаминоформальдегидных связующих в виде водного раствора, так как это обеспечивает транспортировку и введение его в технологическую линию.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Аарна А. Я., Вабаоя А. Я., Кийслер К. Р. Исследование кинетики реакции фенолов типа резорцина с N, N'-диметилломочевинной // Тр. ТПИ.—Таллин, 1971.—Сер. А, № 311.—С. 3—16. [2]. Кийслер К. Р., Сиймер К. Ю. Некаталитическая реакция гидроксиметилирования. Сообщение 3. Реакция сланцевых алкилрезорцинов с формальдегидом // Тр. ТПИ.—Таллин, 1971.—Сер. А, № 34.—С. 43—56. [3]. Сиймер К. Ю., Суурпере А. О., Вялимяэ Т. К. Исследование реакции резорцина с оксиметилмочевинами // Тр. ТПИ.—Таллин, 1981.—№ 513.—С. 39—50. [4]. Старкопф Ю.-А. А. О скорости отверждения резорцинформальдегидных смол // Тр. ТПИ.—Таллин, 1978.—№ 459.—С. 77—85. [5]. Хасанов Р. Ш., Забурунов В. А., Хрулев В. М. О карбамидном клее, модифицированном алкилрезорциновым олигомером // Лесн. журн.—1977.—№ 6.—С. 121—125. (Изв. высш. учеб. заведений). [6]. Эльберт А. А. Химическая технология древесностружечных плит.—М.: Лесн. пром-сть, 1984.—224 с. [7]. Lehtinen A. Polymeerien tutkimusmenetelmistä II. Helsingin Yliopisto puun ja muovien kemian laitos.—Helsinki, 1979.—77 s.

Поступила 4 декабря 1987 г.

ЭКОНОМИКА И ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА

УДК 630* 792 : 378.003.13

**ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОПТИМАЛЬНОГО
ПЛАНИРОВАНИЯ ПРОИЗВОДСТВЕННОЙ ПРОГРАММЫ
ПРЕДПРИЯТИЙ ЛЕСОСПЛАВНОГО ОБЪЕДИНЕНИЯ***А. Б. ЛОВКОВ, П. Н. КОРОБОВ*

Ленинградская лесотехническая академия

Формирование производственной программы — определяющее звено плана производственно-хозяйственной деятельности любого предприятия, объединения. Использование экономико-математических методов и средств современной вычислительной техники позволяет повысить научную обоснованность плана производства, максимально ограничить действие субъективного фактора.

Для лесопромышленных предприятий в свое время была создана методика оптимального планирования производственной программы на основе методов линейного программирования [1], обеспечивающая значительный экономический эффект.

Однако специфика предприятий, связанных с водным транспортом леса, затрудняет полноценное применение методики [1]. Как известно, на лесосплавных водоемах зачастую существуют одновременно два или более перевозочных процесса:

молевой лесосплав с последующей сортировкой и сплоткой сортиментов в пучки, формированием плотов или погрузкой сортиментов в суда на рейдах для дальнейшей транспортировки по судоходным путям;

плотовой лесосплав сортиментов с круглогодовой сплоткой в пучки на берегу и формированием плотов на затопляемых весенним половодьем плотбищах или в период навигации непосредственно на воде;

плотовой лесосплав хлыстов с береговой сплоткой в пучки, формированием плотов на затопляемых плотбищах или на воде;

перевозка сортиментов в судах;

перевозка хлыстов в судах.

Работа лесоперевалочных баз также связана с разными источниками поступления древесины: собственные лесозаготовки; поставки сортиментов и хлыстов от лесосплавных предприятий.

Оптимальный сортиментный план должен формироваться с учетом вида перевозок, а создание (динамика) мощностей по переработке древесины на лесосплавных путях соответственно связано с изменением соотношений между отдельными видами перевозочных процессов. Поиск оптимальных соотношений между ними также является одной из задач оптимизации планирования производственной программы предприятий с водным транспортом леса.

Для этих условий была разработана методика [2]. Объектом оптимизации в данном случае является деятельность лесосплавного объединения или совокупности лесосплавных предприятий, имеющей структуру, аналогичную объединению.

Лесосплавное объединение включает в себя три основных типа предприятий: