

$\sigma_{сж}$ максимально при мольной доле эпихлоргидрина 0,15—0,20. Максимальное $\sigma_{сж}$ достигается при увеличении концентрации КФО до 50 %. Эти свойства почти в 2 раза выше, чем у пенопласта на немодифицированном олигомере.

Повышение прочности пенопласта объясняется увеличением молекулярной массы олигомера и оптимальным соотношением числа поперечных связей на единицу длины цепи полимера. Увеличение концентрации смолы приводит к нарастанию вязкости, что, в свою очередь, замедляет процесс синерезиса (разрушение пены за счет стекания междупленочной жидкости).

Установлено, что относительная деформация $\epsilon_{сж}$ возрастает с увеличением мольной доли эпихлоргидрина и соответственно молекулярной массы олигомера и с уменьшением содержания последнего в композиции. Влагопоглощение опытных образцов составляет 5—7 %, у немодифицированного пенопласта — 15 %.

Таким образом, применение модифицированного эпихлоргидрином КФО позволяет не только улучшить эксплуатационные свойства карбамидных пенопластов (существенно снизить усадку и влагопоглощение, увеличить их прочность), но и обосновать получение материала с заранее заданными свойствами. Кроме того, направленная модификация КФО приведет к расширению области применения пенопластов, позволяя их использовать в малоэтажном панельном домостроении для лезаготовительных предприятий.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Азаров В. И. Направленная модификация карбамидных полимеров.— В кн.: Технология древесных пластиков и плит: Науч. тр. МЛТИ, М., 1979, вып. 116, с. 24—29. [2]. Азаров В. И., Тришин С. П. Синтез и исследование аминоэпоксидных смол на основе мочевины, ее производных и эпихлоргидрина.— В кн.: Технология древесных пластиков и плит: Науч. тр. МЛТИ, М., 1974, вып. 64, с. 17—23. [3]. Александрова Л. А., Бородкина Н. И., Волгин В. Д. Увеличение стабильности пены при производстве пенопластов.— Пластические массы, 1976, № 7, с. 72—74. [4]. А. с. 975730 (СССР). Композиция для получения пенопласта/ В. И. Азаров, И. М. Казакова, В. К. Макаренко и др.— Оpubл. в Б. И., 1982, № 43. [5]. Дружинин С. А., Хлыстунова Э. В., Кротов Ю. И. Свойства мочевиноформальдегидной смолы для получения высокократной полимерной пены.— Пластические массы, 1974, № 7, с. 35—36. [6]. Заявка 56-72027 (Япония). Пены на основе аминоформальдегидных смол/ И. Тосио.— Оpubл. 16.06.81. [7]. Пат. 1487204 (Англия). Изготовление жесткого пенопласта на основе модифицированных фурфуроловым спиртом аминоформальдегидных смол/ W. Lind, G. Gooch.— Оpubл. 28.09.77.

Поступила 7 июня 1985 г.

УДК 674.817-41

О КИНЕТИКЕ И МЕХАНИЗМЕ ПОГЛОЩЕНИЯ ВОДЫ ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫМИ ПЛИТАМИ

В. Б. СНОПКОВ, Т. В. СУХАЯ, В. А. ЯКУБОВИЧ,
Г. И. ХРАПОВА

Белорусский технологический институт

Эксплуатационные свойства древесноволокнистых плит (ДВП) во многом определяются их водостойкостью. Поглощение воды плитами вызывает изменение линейных размеров, снижает прочность, при последующем высыхании вызывает коробление.

Для того чтобы количественно оценить процесс проникновения воды в ДВП и установить влияние проклеивающих веществ, получены кинетические кривые водопоглощения плитами непроклеенными, проклеенными парафином (1 %) и сапропелем

(1 %) [2]. Абсолютно сухие образцы ДВП размером 15×15 мм после определения точных размеров и массы помещали в дистиллированную воду. Температура воды в разных опытах составляла 4, 20 и 40 °С. Через определенные промежутки времени плиты извлекали, с помощью центрифуги ($n = 3000$ об/мин, $\tau = 1$ мин) освобождали от механически увлеченной воды, взвешивали, измеряли и опять помещали в воду. Опыты продолжали в течение 24 ч.

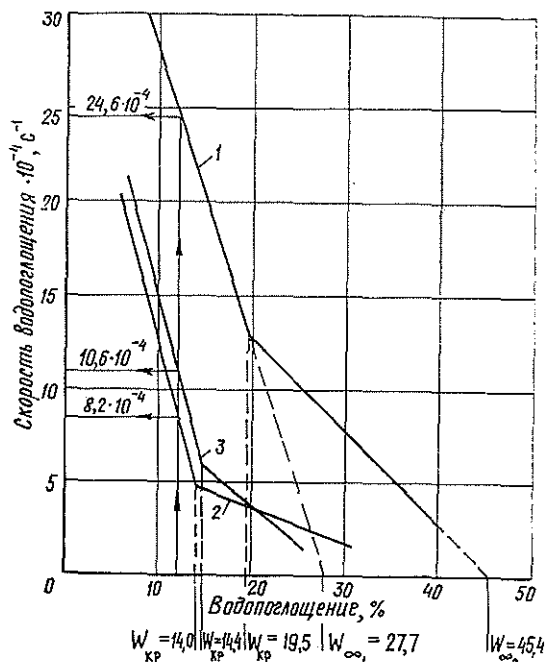


Рис. 1. Зависимость скорости водопоглощения ДВП от величины водопоглощения.

1 — плиты непроклеенные; 2 — проклеенные парафином; 3 — проклеенные сапропелем.

Известно, что водопоглощение в зависимости от продолжительности выдержки в воде меняется неоднозначно: интенсивно в первые 3 ч и менее заметно в последующие. Это ясно видно при построении кривых в координатах скорость процесса — водопоглощение (рис. 1). Анализ полученных зависимостей показал, что процесс впитывания воды древесноволокнистыми плитами можно разделить на два периода, различающихся между собой скоростью водопоглощения и ее изменением. Первый период характеризуется высокой скоростью процесса, быстро снижающейся с увеличением влажности плит. Во втором периоде изменение скорости водопоглощения менее значительно. Переход от первого периода ко второму происходит при достижении плитами критической влажности $W_{кр}$. При температуре воды 4 и 40 °С характер процесса водопоглощения одинаков.

Зависимость скорости поглощения воды от водопоглощения (абсолютной влажности) ДВП в каждом из выделенных периодов близка к линейной и может быть описана уравнением прямой

$$\frac{dW}{d\tau} = k(W_{\infty} - W) \text{ или } W = W_{\infty} - \frac{1}{k} \cdot \frac{dW}{d\tau},$$

где $\frac{dW}{d\tau}$ — скорость водопоглощения;

W — водопоглощение плит за время τ ;
 W_{∞} и k — константы процесса.

Количественно оценить процесс водопоглощения в каждом периоде при конкретных условиях можно с помощью констант W_{∞} и k . Константа W_{∞} численно равна отрезку, отсекаемому прямой на оси абсцисс, и представляет собой величину предельного водопоглощения ДВП в данных условиях. Константа k характеризует изменение скорости проникновения воды в плиту.

Численные значения констант для всех рассматриваемых случаев получены путем обработки экспериментальных данных на ЭВМ «Мир-2» и приведены в табл. 1. Здесь же приведены значения критического водопоглощения $W_{кр}$, полученные путем совместного решения уравнений, описывающих первый и второй периоды поглощения воды.

Таблица 1

Природа и дозировка проклеивающей добавки	Плотность плит, кг/м ³	Температура воды, °С	Константа скорости водопоглощения		Предельное водопоглощение		Критическое водопоглощение $W_{кр}$, %
			в первом периоде $k_1 \cdot 10^4$, с ⁻¹	во втором периоде $k_2 \cdot 10^4$, с ⁻¹	в первом периоде $W_{\infty 1}$, %	во втором периоде $W_{\infty 2}$, %	
Парафин (1 %)	909	4	1,43	0,26	12,4	25,5	10,8
	926	20	1,94	0,18	16,4	38,9	14,0
	936	40	1,80	0,14	25,8	63,7	21,6
Сапрпель (1 %)	940	4	1,63	0,40	15,8	24,0	13,1
	946	20	1,86	0,41	17,6	29,0	14,4
	913	40	1,66	0,49	26,5	39,9	20,7
Без проклеивающей добавки	921	4	1,50	0,46	20,7	28,2	17,5
	919	20	1,59	0,52	27,7	45,4	19,5
	929	40	1,85	0,51	45,0	65,1	37,3

Анализируя данные, представленные в табл. 1, следует отметить, что константа скорости первого периода процесса водопоглощения практически не зависит от вида проклеивающих добавок, введенных в ДВП, и от температуры воды. При этом значение скорости водопоглощения, соответствующее каждому значению влажности, у плит, проклеенных сапрпелем и, особенно, парафином, ниже, чем у непроклеенных плит. Так, например, при влажности $W = 12\%$ скорость поглощения воды при температуре 20 °С у непроклеенных плит составляет $24,6 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, у проклеенных сапрпелем — $10,6 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, парафином — $8,2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

Следовательно, проклеивающие добавки, и в первую очередь гидрофобный парафин, препятствуют проникновению воды в плиту. В еще большей степени скорость водопоглощения зависит от температуры воды. Для плит, проклеенных сапрпелем, с влажностью 12 % скорость водопоглощения составляет, например, $6,2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при 4 °С, $10,6 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при 20 °С и $24,3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при 40 °С.

Итак, для первого периода водопоглощения характерна высокая скорость процесса, зависящая от природы проклеивающей добавки и температуры воды, которая одинаково быстро снижается по мере увлажнения всех видов ДВП. Для второго периода во всех случаях характерна более низкая скорость водопоглощения, которая, однако, с увеличением влажности изменяется значительно медленнее, чем в первом периоде. Особенно это справедливо для плит, проклеенных парафином, константа водопоглощения k_2 для которых в рассматриваемых случаях не превышает $0,26 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Интересно сравнить значения предель-

ного водопоглощения W_{∞} в этом случае. Как видно из табл. 1, наибольшим предельным водопоглощением обладают непроклеенные ДВП, наименьшим — плиты, проклеенные сапропелем. Плиты, проклеенные парафином, хотя и имеют значительно более низкую скорость водопоглощения, в конечном итоге поглощают почти такое же количество воды, как и непроклеенные плиты.

Полученные результаты можно объяснить, если предположить, что на первом этапе поглощение воды происходит преимущественно за счет заполнения поровых пространств между древесными волокнами. Во втором периоде проникновение воды в плиту происходит вследствие увеличения расстояния между отдельными древесными волокнами. Имеющееся изменение структуры плиты является следствием, как отмечает А. А. Леонович [1], релаксации внутренних напряжений, образовавшихся в период горячего прессования. Влияние неотрелаксированных напряжений усиливается, если межволоконное взаимодействие не получило достаточного развития. Химически инертный парафин, который не может образовывать между волокнами дополнительных связей, не способен воспрепятствовать этому процессу, хотя и несколько замедляет его за счет своих гидрофобных свойств. В итоге плиты, проклеенные парафином, при значительно меньшей скорости поглощения воды имеют почти такое же значение предельного водопоглощения, как и непроклеенные плиты. Сапропель обладает связующими свойствами и способен образовывать дополнительные межволоконные связи [1]. В этом случае молекулам воды значительно труднее раздвинуть древесные волокна в плите. Водостойкость плит возрастает, а предельное водопоглощение закономерно уменьшается. Следовательно, сапропель, в отличие от парафина, придает плитам постоянную водостойкость.

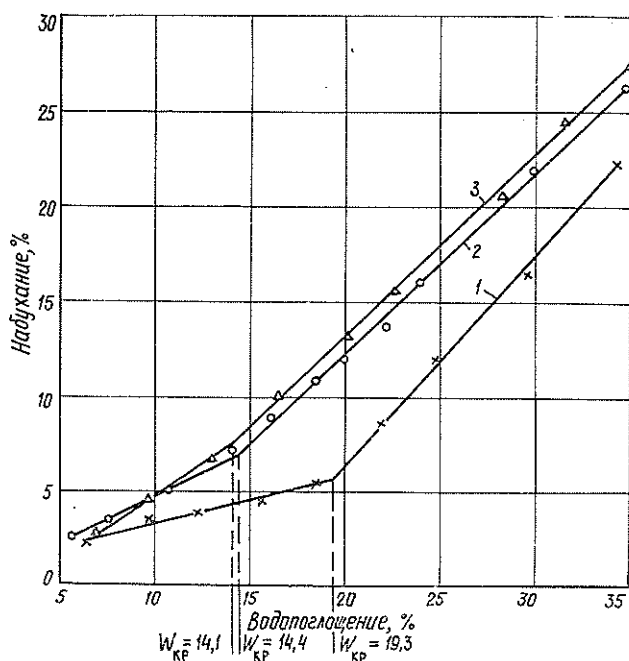


Рис. 2. Зависимость набухания ДВП от водопоглощения.
1 — плиты непроклеенные; 2 — проклеенные парафином; 3 — проклеенные сапропелем.

Приведенное выше объяснение процесса поглощения воды древесноволокнистыми плитами позволяет предположить, что при впитывании воды во втором периоде, сопровождающемся релаксацией внутренних напряжений и увеличением межволоконных расстояний, происходит более интенсивное набухание плит, чем в первом, где, в основном, происходит заполнение межволоконных пустот. На рис. 2 приведена зависимость набухания ДВП при температуре 20 °С от водопоглощения.

Как видно из рис. 2, высказанное предположение подтверждается экспериментально. Если в первом периоде изменению водопоглощения плит, проклеенных парафином, на 1 % соответствует увеличение набухания на 0,7 %, то во втором периоде — на 1,0 %. Для плит, проклеенных сапропелем, эти величины равны соответственно 0,5 и 1,0 %, для непроклеенных — 0,3 и 1,1 %. Следует отметить, что значения критического водопоглощения $W_{кр}$, найденные из зависимостей $N = f(W)$ (рис. 2), практически не отличаются от ранее полученных (см. табл. 1), что также свидетельствует в пользу предложенного объяснения процесса поглощения воды древесноволокнистыми плитами.

Поскольку ДВП эксплуатируются зачастую в условиях переменной влажности, нами изучено влияние увлажнения плит на их физико-механические показатели. Для этого плиты при температуре 20 °С увлажняли до требуемого значения исходной влажности W_1 , а затем выдерживали на воздухе до достижения равновесной влажности W_2 . Результаты испытаний опытных плит представлены в табл. 2.

Таблица 2

Природа и дозировка проклеивающей добавки	Влажность ДВП, %			Физико-механические показатели ДВП		
	исходная W_1	критическая $W_{кр}$	равновесная перед испытанием W_2	Плотность, кг/м ³	Толщина, мм	Прочность при изгибе, МПа
Сапропель (1 %)	6,1	14,4	6,1	933	3,03	39,7
	9,8	14,4	7,0	924	3,09	38,5
	16,6	14,4	6,9	890	3,21	34,5
	23,7	14,4	7,3	854	3,34	30,2
Без проклеивающей добавки	6,5	19,5	6,5	923	3,05	34,5
	12,3	19,5	7,3	899	3,17	32,1
	21,9	19,5	7,4	836	3,42	20,9
	32,0	19,5	7,4	816	3,48	17,9

Как видно из данных табл. 2, увлажнение ДВП приводит к увеличению их толщины и снижению плотности, что, в свою очередь, вызывает закономерное уменьшение прочности при изгибе. Следует отметить, что при увлажнении плит до влажности меньше критической перечисленные показатели изменяются незначительно. В случае же, если влажность превышает критическую, толщина плит увеличивается значительно сильнее и в большей степени снижаются плотность и прочность плит.

Это можно объяснить тем, что при поглощении первых порций воды, как уже указывалось, происходит заполнение свободных поровых пространств ДВП. Это первый период водопоглощения. Нарушения структуры плит, т. е. разрушений межволоконных связей, при этом практически нет. Если поглощенную воду затем удалить, то плиты в значительной степени восстанавливают свои первоначальные размеры и прочностные характеристики. Если же влажность превысит критическую, то дальнейшее проникновение воды происходит за счет разрыва межволоконных связей и внедрения молекул воды между соседними

волокнами. Структура плит при этом нарушается, необратимо ухудшается прочность и изменяется толщина ДВП; даже при последующем удалении воды они уже не могут приобрести своих первоначальных свойств. Проклейка плит значительно повышает их сопротивляемость разрушительному действию воды (табл. 2). Так, при увлажнении ДВП, проклеенных сапропелем, до влажности 23,7 % (с последующим высушиванием, конечно), вызывает их утолщение на 10,2 %, снижение плотности — на 8,5 %, уменьшение прочности при изгибе — на 23,9 %. При увлажнении непроклеенных плит до примерно такой же влажности (21,9 %) эти величины изменяются сильнее: соответственно на 12,1; 9,4 и 39,4 %.

ЛИТЕРАТУРА

[1]. Леонович А. А. Теория и практика изготовления огнезащитных древесных плит.— Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1978.— 176 с. [2]. Снопков В. Б. Проклеивающая добавка — сапропель. Науч.-техн. реф. сб. Плиты и фанера, 1980, вып. 9, с. 10—11.

Поступила 18 марта 1985 г.

УДК 676.1.022.168

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВАРОЧНОГО РАСТВОРА НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ ПРИ ВАРКЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Ю. А. МАЛКОВ, И. И. ИВАНОВ, В. В. ДОМНИЦКИЙ

Ленинградская лесотехническая академия

Как показано в работах [6, 7], количество образующихся при сульфатной варке целлюлозы летучих серосодержащих соединений (H_2S , CH_3SH , CH_3SCH_3) и соотношение между ними определяются, в основном, расходом сульфидной серы на варку целлюлозы. При получении полисульфидного варочного раствора путем окисления белого щелока сульфидная сера на 60—80 % превращается в полисульфиды и тиосульфат-ион, соотношение между которыми зависит от селективности применяемого способа регенерации. В результате при полисульфидной варке целлюлозы на окисленном белом щелоке общий расход серы на варку по сравнению с сульфатным процессом остается неизменным; при этом соотношение между соединениями серы в различном валентном состоянии изменено в пользу полисульфидов и тиосульфат-ионов.

В настоящей работе предпринята попытка количественно установить влияние состава сернистых соединений варочного щелока на распределение серы между черным щелоком и парогазовой фазой при варке целлюлозы и определить соотношение потерь серы со сдвухами при моделировании условий сульфатного и полисульфидного варочного процессов.

С этой целью реализован план Шеффе ($q = 3$, $d = 3$), в котором переменными факторами были массовые доли полисульфидной, сульфидной серы и серы в ионах тиосульфата в щелоке, используемом на варку.

Варки целлюлозы с отбором парогазовых сдувок по методике [3] проводили на лабораторной установке, включающей автоклав (объемом 2 л) с циркуляцией щелока, два последовательно установленных сборника конденсата, четыре поглотителя Рихтера и вакуум-насос с расходомером. Для варок использовали производственную щепу из древесины сосны европейской, отсортированную вручную. Режим варок следующий: подъем температуры до конечной 170 °С — 2,5 ч; варку при температуре 170 ± 1 °С проводили до значения Н-фактора, равного во всех опытах 1400. Гидромодуль варок — 4 м³/т. Варочные растворы готовили непосредственно перед заливкой