

канчивается через 40 мин, а для ее завершения в сгустках волокон требуется еще 70 мин. Большую продолжительность процесса перестройки структуры материала можно объяснить тем, что подвижность макромолекул целлюлозы еще в большей мере затруднена, так как при такой степени помолы исходная морфология целлюлозного волокна и его длина нарушены незначительно.

Таким образом, кинетику взаимодействия целлюлозного субстрата с водой при наличии или отсутствии проклеивающего вещества, а также вариации геометрических параметров волокна и плотности их упаковки можно количественно оценить на одном и том же образце путем измерения высокочастотного модуля сдвига.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1]. ОСТ 13-163—83. Полуфабрикаты целлюлозно-бумажного производства. Резонансный метод определения модуля сдвига и добротности.— М.: Госстандарт, 1983.— 15 с. [2]. Папков С. П., Файнберг Э. З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой.— М.: Химия, 1976.— 186 с. [3]. Петров А. П. Поверхностная проклейка бумаги и картона.— М.: Лесн. пром-сть, 1975.— 224 с. [4]. Слуцкин А. А. Электростатическая фотография.— М.: Искусство, 1984.— 126 с.

Поступила 23 ноября 1987 г.

УДК 674.812.2

### МОДИФИКАЦИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО СВЯЗУЮЩЕГО ТАЛЛОВОЙ КАНИФОЛЬЮ

С. Д. КАМЕНКОВ, И. А. ГАМОВА, Г. И. ЦАРЕВ

Ленинградская лесотехническая академия

Исследования, проведенные в Ленинградской лесотехнической академии, показали высокую эффективность применения композиционного связующего, состоящего из равных количеств карбамидоформальдегидной смолы КФ-МТ и фенолоспиртов марки «Б», для изготовления древесных прессовочных масс [2]. Однако такая композиция обладает определенной токсичностью.

Цель данной работы — снизить токсичность композиционного связующего. Основное вещество, определяющее токсичность связующего, — формальдегид, выделяющийся в процессе термообработки прессмассы и отверждения связующего.

Известно, что формальдегид легко реагирует с аминами и амидами [1, 3]. Соединения этих классов используют для снижения токсичности карбамидоформальдегидных смол [5]. Однако с ростом температуры равновесие реакции  $-R-NH_2 + CH_2O \rightleftharpoons -R-NHCH_2OH$  смещается в сторону образования исходных продуктов [1], что снижает эффективность связывания формальдегида этими соединениями в условиях горячего прессования.

Одно из перспективных направлений снижения выделения формальдегида при горячем прессовании прессмасс — связывание его соединениями, содержащими ненасыщенные двойные связи, по реакции Принса.

В качестве модификатора была выбрана талловая канифоль, являющаяся крупнотоннажным продуктом целлюлозно-бумажных комбинатов и представляющая собой смесь смоляных кислот, содержащих значительное количество сопряженных двойных связей. Кроме того, канифоль — эффективный пластификатор карбамидоформальдегидных смол [1], поэтому можно ожидать повышения прочностных характеристик и текучести прессмассы. В работе использовали талловую канифоль марки «Б», частично омыленную (ГОСТ 14201—73).

Токсичность связующего оценивали по количеству формальдегида, выделяющегося при термообработке прессмассы, в соответствии с методикой, изложенной в работе [7]. В круглодонную колбу емкостью 250 мл помещали навеску прессмассы около 25 г. В приемную колбу емкостью 50 мл наливали 10 мл дистиллированной воды, колбу помещали в стакан со льдом. Обе колбы соединяли между собой стеклянной трубкой, имеющей отвод для подключения к вакуум-наосу. В системе создавали небольшое разрежение, после чего колбу с прессмассой помещали в кипящую водяную баню. Отбор выделяющегося формальдегида проводили в течение 3 ч. Водный раствор формальдегида из приемной колбы переносили в колбу с притертой пробкой, добавляли 2 мл 1 н. сульфата натрия и 15—20 капель 0,1 %-го фенолфталеина. Раствор титровали 0,1 н. серной кислотой.

Расчет вели по формуле

$$X = \frac{(V_1 - V_2) 100 \cdot 0,003}{g}$$

где  $X$  — количество выделившегося формальдегида;  
 $V_1$  и  $V_2$  — объемы точно 0,1 н. раствора серной кислоты, пошедшего на титрование контрольного и рабочего растворов;  
 $g$  — навеска прессмассы.

Приготавливали прессмассу со следующим массовым содержанием, %: сухие безрезовые опилки — 65, композиционное связующее — 30, модификатор — 5. Талловую канифоль вводили в прессмассу в виде водной дисперсии 20 %-й концентрации.

Сравнительный анализ влияния ряда модификаторов на токсичность композиционного связующего и физико-механические свойства прессмассы (см. табл.) показал, что талловая канифоль позволяет более чем в 2 раза уменьшить выделение формальдегида при термообработке прессмассы и, в отличие от других модификаторов, улучшить ее физико-механические свойства.

Модификатор	Количество формальдегида, % · 10 <sup>-3</sup>	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Разрушающее напряжение при статическом изгибе, МПа	Водопоглощение за 24 ч, мг
Карбамид	0,7	1 260	67,7	193
Диэтиламин	1,2	1 300	64,4	176
Триэтиламин	0,7	1 310	70,4	139
Дициандиамида	0,9	1 320	72,6	163
Талловая канифоль	0,6	1 370	83,8	119
Без модификатора	1,4*	1 350	77,0	150
	2,4**	1 350	75,2	155

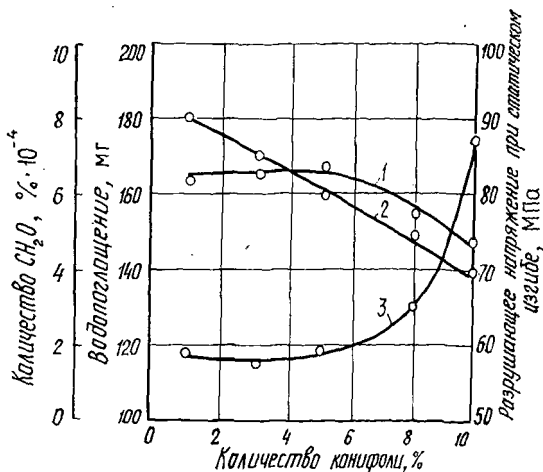
\* Прессмасса высушена при температуре 110 °С. \*\* Прессмасса высушена при 90 °С.

Для определения рационального количества модификатора приготавливали прессмассы, содержащие 1, 3, 5, 8 и 10 % талловой канифоли.

Влияние количества талловой канифоли на токсичность связующего и физико-механические свойства прессмасс представлены на рис. 1. Как видно из представленных данных, количество формальдегида, выделяющегося при термообработке, снижается с увеличением содержания в прессмассе талловой канифоли. При массовом содержании канифоли более 5 % снижаются показатели физико-механических свойств прессмассы. Следовательно, рациональное массовое содержание талловой канифоли в прессмассе — 5 %.

Известно, что сушку пресскомпозиций, содержащих карбамидоформальдегидные смолы, проводят при температурах, не превышающих 90 °С [4], что снижает производительность сушильных установок. Имеются сведения [6], что скорость конденсации формальдегида с канифолью увеличивается с повышением температуры. Поэтому мы исследуем

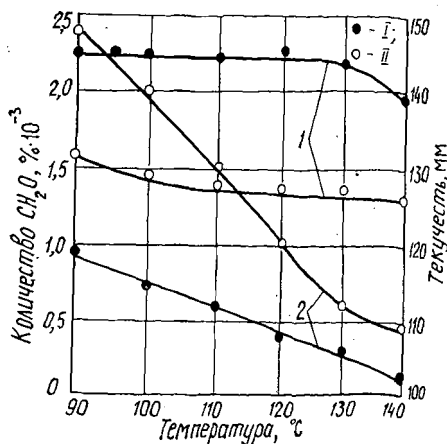
Рис. 1. Влияние количества талловой канифоли на выделение формальдегида при термообработке прессмассы и ее физико-механические свойства: 1 — разрушающее напряжение при статическом изгибе; 2 — количество формальдегида; 3 — водопоглощение за 24 ч



довали влияние температуры сушки на токсичность композиционного связующего и текучесть прессмассы.

Сушку прессмассы проводили при температуре сушильного агента в пределах от 90 до 140 °С до влажности 4 %. Текучесть прессмассы определяли по ГОСТ 11368—79 «Массы древесные прессовочные».

Рис. 2. Влияние температуры сушки на выделение формальдегида (2) при термообработке прессмассы и ее текучесть (1): I — прессмасса с модификатором; II — прессмасса без модификатора



Полученные результаты (рис. 2) свидетельствуют о том, что текучесть прессмассы при увеличении температуры сушки меняется незначительно. Однако введение в прессмассу талловой канифоли позволяет повысить ее текучесть со 130 до 145 мм. Увеличение температуры сушки приводит к значительному снижению выделения формальдегида при термообработке высушенной прессмассы. Введение талловой канифоли в прессмассу позволяет вдвое сократить выделение формальдегида, что значительно улучшает условия работы в цехе.

Анализ влияния температуры сушки на физико-механические свойства прессмассы (рис. 3) показывает, что повышение температуры выше 110 °С приводит к снижению прочностных показателей. Поэтому в качестве оптимальной следует рекомендовать температуру сушки 110 °С. Повышение текучести и прочностных показателей прессмассы, содержащей талловую канифоль, объясняется эластифицирующим влиянием смоляных кислот на композиционное связующее.

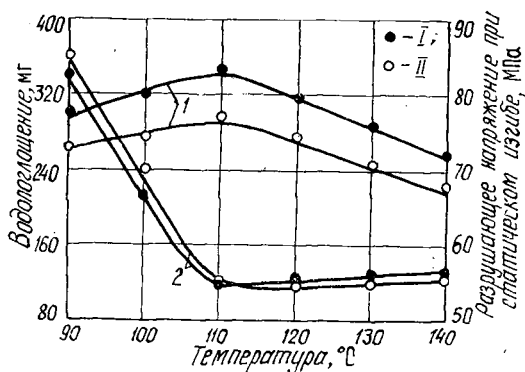


Рис. 3. Влияние температуры сушки на физико-механические свойства прессмасс: 1 — разрушающее напряжение при статическом изгибе; 2 — водопоглощение за 24 ч; I — прессмасса с модификатором; II — прессмасса без модификатора

Таким образом, введение в прессмассу талловой канифоли с массовым содержанием 5 % позволяет вдвое уменьшить количество формальдегида, выделяющегося при переработке прессмассы, повысить ее текучесть, улучшить физико-механические свойства.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Вирпша З., Бжезинский Я. Аминопласты.— М.: Химия, 1973.— 343 с.  
 [2]. Гамова И. А., Каменков С. Д. Повышение качества композиционных материалов путем использования совмещенных олигомеров // Обзор информ.— М.: ВНИПИЭИлеспром, 1987.— 40 с. [3]. Огородников С. К. Формальдегид.— Л.: Химия, 1984.— 280 с. [4]. Технология пластических масс / Под ред. В. В. Коршака.— М.: Химия, 1972.— 615 с. [5]. Эльберт А. А. Химическая технология древесностружечных плит.— М.: Лесн. пром-сть, 1984.— 224 с. [6]. Энгельгардт Г., Гранич К., Риттер К. Проклейка бумаги.— М.: Лесн. пром-сть, 1975.— 224 с. [7]. Chr̄is̄bensen R. L. Test for Measuring Formaldehyde Emission Particle Boards and Plywood // Forest Products Journal.— 1972.— 22.— P. 17—20.

Поступила 22 июля 1988 г.

УДК 630\*863.4

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИНВЕРСИИ ГИДРОЛИЗАТА ДРЕВЕСИНЫ В ПРИСУТСТВИИ АЗОТНОКИСЛЫХ И КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ

Е. П. ШИШАКОВ, В. М. ШКУТ, Т. В. ЦЫКУНОВА, Ж. Ф. РУЧАЙ

Белорусский технологический институт

Гидролизаты растительного сырья всегда содержат некоторое количество не полностью прогидролизованых, растворимых в воде полисахаридов — олигосахаридов и декстринов. Большинство производственных штаммов микроорганизмов не усваивает декстрины и олигосахариды и поэтому они теряются для производства, загрязняя сточные воды гидролизных заводов. Для гидролиза олигосахаридов проводят операцию инверсии — выдерживание гидролизата при повышенной температуре. Инверсию проводят при атмосферном давлении и температуре 98...102 °C в течение 5...8 ч [4] либо при давлении 0,3...0,6 МПа и температуре 130...160 °C в течение 10...30 мин [2]. В процессе инверсии из гидролизата выпадает смола, которая под действием кислой среды и повышенной температуры превращается в монолитную массу, забивающую технологическое оборудование, причем количество смолы и ее твердость увеличиваются с ростом температуры.