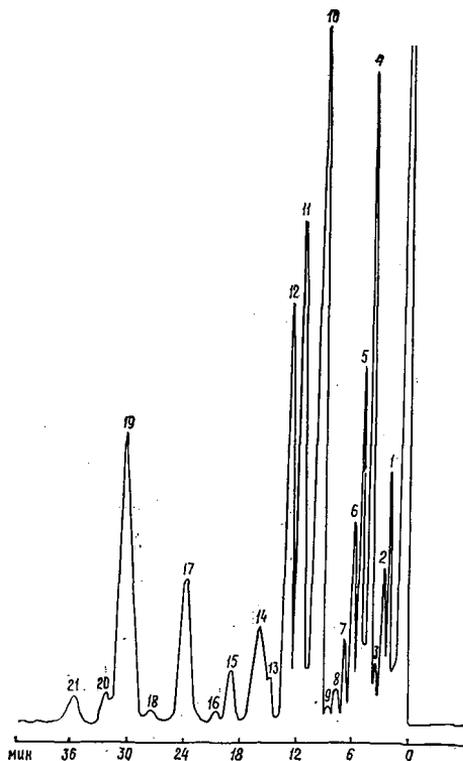


ГЖХ-хроматограмма смоляных и жирных кислот щелока: 1 — пальмитиновая; 2 — маргариновая; 3 — стеариновая; 4 — олеиновая; 5 — линолевая; 6 — изолиноленовая; 7 — линоленовая; 8, 9 — не идентифицированы; 10 — бегеновая; 11 — пимаровая; 12 — сандаракопимаровая; 13 — левопимаровая и палюстровая; 14 — изопимаровая; 15, 16 — не идентифицированы; 17 — абиетиновая; 18 — дегидроабиетиновая; 19 — неоабиетиновая; 20, 21 — не идентифицированы



Таким образом, щелочная обработка лигнина позволяет значительно (на 78...87 %) снизить количество экстрактивных смол в лечебном лигнине.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Богомолов Б. Д., Соколова А. А. Побочные продукты сульфатно-целлюлозного производства.— М.: Гослесбумиздат, 1962.— 436 с. [2]. Каминский В. С., Любомирский С. Л. О составе смол, содержащихся в техническом лигнине // ЖПХ.— 1938.— № 12.— С. 1636—1641. [3]. Косюкова Л. В., Дунаев В. С. Метод определения жирных и смоляных кислот в природных смолах, талловом масле и продуктах их переработки // Химия древесины.— 1983.— № 4.— С. 101—105. [4]. Производство медицинского лигнина / В. П. Леванова, Э. Н. Гвоздева, И. С. Артемьева и др. // Гидролиз. и лесохим. пром-сть.— 1982.— № 6.— С. 21—22. [5]. Состав нейтральной и кислой фракций щелока, образующегося при получении лечебного лигнина / В. Г. Горохова, Л. Н. Петрушенко, Г. П. Васянович и др. // Гидролиз. и лесохим. пром-сть.— 1987.— № 8.— С. 9—11. [6]. Экстрактивные вещества древесины / Под ред. В. Э. Хиллиса; Пер. с англ.— М.: Лесн. пром-сть, 1965.— 505 с.

Поступила 28 июля 1989 г.

УДК 674.815.41

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

И. А. ГАМОВА, Б. П. ЕРЫХОВ, Н. С. ТИМЕ, Л. И. ЛИХАЧЕВА

Ленинградская лесотехническая академия

Как было показано ранее [1, 2], продукты совмещения карбамидоформальдегидных олигомеров с фенолосодержащими соединениями можно использовать в качестве связующего, обладающего новыми

свойствами. На кафедре древесных пластиков и плит ЛТА разработано композиционное связующее (состоящее из карбаминоформальдегидной смолы и продуктов начальной конденсации формальдегида и фенола — фенолоспиртов), которое может способствовать снижению выделения формальдегида из древесностружечных плит (ДСП).

Известно [3], что количество формальдегида, выделяющегося из плит на основе карбаминоформальдегидного связующего, зависит от особенностей строения смол, мольного соотношения формальдегида и карбамида, от содержания в смоле не только мономеров, но и димеров, и тримеров, и низкомолекулярных обрывков цепей, которые химически нестойки и в процессе изменения температурно-влажностных условий эксплуатации разрушаются с выделением формальдегида. Очевидно, на процесс выделения формальдегида влияет характер структуры отвержденного олигомера. Снижение выделения формальдегида может происходить в результате связывания низкомолекулярных компонентов карбаминоформальдегидной смолы и их стабилизации фенолоспиртами.

Представляло интерес изучить характер процесса модификации и оценить структурно-механические параметры полимера сетчатой структуры, полученной при различных температурах отверждения.

Нами был использован резонансный метод определения модуля сдвига на приборе УРОМС в режиме резонансных колебаний при 20 °С в звуковом диапазоне частот от 50 до 800 Гц [4]. Известно, что резонансный метод позволяет измерять упругие характеристики материала, которые связаны с прочностью или структурой вещества, а величина и характер изменения модуля сдвига отражают эффективность межмолекулярного взаимодействия в полимерных системах.

Динамический модуль сдвига определяли по формуле

$$G = \frac{10^{-6} \pi \left(1 - \frac{a^2}{b^2}\right)}{a^2 d} I \nu_p^2,$$

где I — момент инерции колеблющейся системы относительно вертикальной оси, кг · м²;

a — радиус внутреннего зажима образца, м;

b — радиус внешнего зажима образца, м;

d — толщина образца, м;

ν_p — резонансная частота, Гц.

Испытанию подвергали образцы карбаминоформальдегидной смолы и композиционного связующего, представляющего собой смесь смолы с фенолоспиртами. Для приготовления пленок в качестве основы применяли микалентную бумагу, представляющую собой тонкую отливку из целлюлозных и поливиниловых волокон толщиной 0,05 см, плотностью 20 г/м² (ТУ 13. 738. 001). Микалентную бумагу пропитывали раствором смолы 50 % концентрации, высушивали на воздухе, а затем нагревали при 100 и 160 °С в течение 10 мин. Обработанные таким образом пленки размером 9 × 9 см помещали в прибор и испытывали. Содержание метилольных групп и свободного формальдегида определяли по известным методикам [5].

Анализ структуры отвержденного связующего показал, что присутствие в композиции фенолоспиртов существенно влияет на структурно-механические свойства связующего. Модуль сдвига полимеров, полученных при 100 °С, возрастает с увеличением в композиции фенолоспиртов (рис. 1). Это свидетельствует об образовании более плотной структуры, однако о степени сшивания по этому показателю судить трудно. Было определено также, что содержание метилольных групп в отвержденном композиционном связующем выше, чем в карбаминоформальдегидной смоле, независимо от температуры обработки (рис. 2). С этим согласуются результаты определения низкомолекулярных фракций при использовании метода извлечения их из отвержденных образцов холодной водой (рис. 3).

Рис. 1. Влияние содержания фенолоспиртов в композиционном связующем на модуль сдвига при температуре отверждения 100 °С

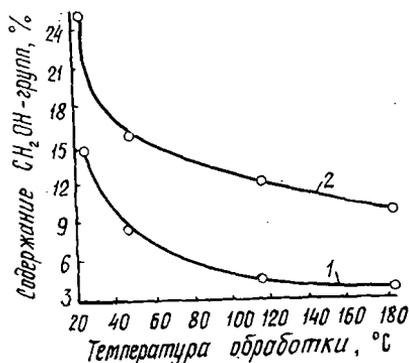
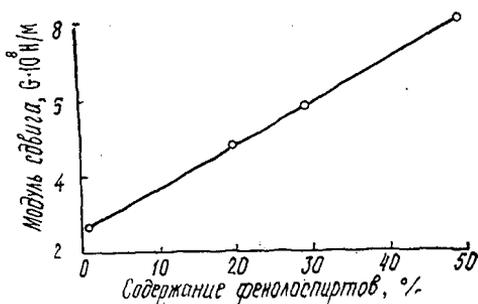


Рис. 2. Влияние температуры обработки на содержание метилольных групп в карбамидоформальдегидной смоле марки КФМТ (1) и композиционном связующем (2)

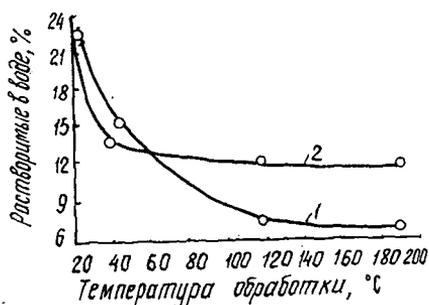


Рис. 3. Влияние температуры обработки на содержание водорастворимых веществ в карбамидоформальдегидной смоле марки КФМТ (1) и композиционном связующем (2)

Дополнительным доказательством образования новой структуры композиционного связующего при 100 и 160 °С может служить изменение количества формальдегида, выделяющегося при отверждении. Как свидетельствуют данные табл. 1, с увеличением содержания фенолоспиртов значительно возрастает количество выделяющегося формальдегида. Повышение температуры от 100 до 160 °С практически не изменяет количество выделяющегося формальдегида; одновременно с этим необходимо отметить, что отвержденные образцы композиционного связующего, подвергнутые кипячению, проявляют большую стой-

Таблица 1

Влияние состава связующего на выделение формальдегида в процессе отверждения

Содержание фенолоспиртов в композиции связующего, %	рН водной вытяжки образцов связующего, обработанных при температуре, °С		Количество формальдегида, %, выделяющегося при температуре, °С		Потеря массы образцов, %, обработанных при температуре, °С	
	100	160	100	160	100	160
100	8	—	4,20	—	52,0	—
10	5,0	6,5	0,34	0,38	26,0	25,0
20	4,9	5,6	0,38	0,40	27,0	25,2
30	4,8	5,0	0,57	0,44	29,0	23,5
50	4,9	6,0	1,03	0,95	27,3	19,3
—	4,9	6,1	0,19	0,36	52,3	33,4

кость, чем образцы карбаминоформальдегидной смолы, что, вероятно, также связано с образованием более прочной структуры. Это подтверждается также появлением в ИК-спектрах полосы поглощения 2940 см^{-1} , свидетельствующей об образовании дополнительных связей C—H [6].

Следовательно, композиционное связующее, обладающее структурой, отличной от структуры карбаминоформальдегидной смолы, имеет несколько другой механизм отверждения, что, вероятно, отразится на свойствах ДСП. Определяли токсичность однослойных ДСП, содержащих 12 % связующего.

Таблица 2

Показатели физико-механических свойств ДСП,
содержащих композиционное связующее

Содержание фенолоспиртов в композиции связующего, %	Плотность, кг/м ³	Прочность при изгибе, МПа	Набухание, %	Выделение формальдегида из плит, мг/100 г плиты
0	700	29,7	24,4	16,6
20	780	39,0	30,8	11,6
30	770	37,4	28,7	9,5
50	780	35,9	34,3	10,1

Как свидетельствуют данные табл. 2, с увеличением содержания фенолоспиртов в составе композиционного связующего количество выделяющегося из плит формальдегида снижается с 16,6 до 9,5 мг/100 г плит.

Наиболее эффективным является применение композиционного связующего, содержащего 30 % фенолоспиртов.

Анализируя полученные данные, можно отметить, что снижения токсичности ДСП можно достигнуть модификацией связующего, которая приводит к изменению надмолекулярной структуры карбаминоформальдегидной смолы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. А. с. 1130495 СССР, МКИ В 29 5/00. Способ изготовления древесного пластика из измельченной древесины и связующего / И. А. Гамова, Т. С. Коромыслова, С. Д. Каменков (СССР).— Заявлено 12.07.82; Опубл. 23.12.84, Бюл. № 47 // Открытия. Изобретения.— 1984.— № 47. [2]. Гамова И. А., Каменков С. Д. Совместные олигомеры в технологии древесных композиционных материалов // Плиты и фанера: Обзор, информ.— М.: ВНИПИЭИлеспром, 1987.— № 6.— 48 с. [3]. Доронин Ю. Г., Мирошниченко С. Н., Свиткина М. М. Синтетические смолы в деревообработке.— М.: Лесн. пром-сть, 1987.— 234 с. [4]. Ерыхов Б. П. Неразрушающие методы исследования целлюлозно-бумажных материалов.— М.: Лесн. пром-сть, 1987.— 228 с. [5]. Калинина Л. С., Моторина Н. А. Анализ поликонденсационных полимеров.— М.: Химия, 1984.— 296 с. [6]. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия / Пер. с англ.— М.: Мир, 1982.— 328 с.

Поступила 5 апреля 1989 г.

УДК 676.1.017.4.

ВЛИЯНИЕ ТУРБУЛЕНТНОСТИ ПОТОКА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ БУМАЖНОЙ МАССЫ

О. А. ТЕРЕНТЬЕВ, Э. А. СМИРНОВА, В. С. КУРОВ

Ленинградский технологический институт ЦБП

Высокое качество бумажного полотна во многом зависит от гидродинамических процессов в массоподводящих системах бумагоделательных машин, в частности, от стабильности напуска и равномерного распределения волокон при формовании. Последнее условие обеспечивается напуском бумажной массы в диспергированном режиме. Для достижения высокой степени диспергированности необходимо обеспечить высокую турбулентность в потоке бумажной массы. Турбулентное движение является пульсационным и сопровождается изменениями давления и скорости, причем низкочастотные пульсации приводят к нестабильному напуску и колебаниям массы 1 м^2 бумаги, а высокочастотные турбулентные пульсации способствуют диспергированию бумажной массы.

Существующие теоретические модели и уравнения реологических характеристик волокнистых суспензий [2, 3] касаются, в основном, таких режимов течения бумажной массы, когда после значительных структурных преобразований устанавливается диспергированный режим течения, характеризующийся прямолинейным участком реологической характеристики.

Поэтому для описания закономерностей изменения касательных напряжений в условиях ламинарного и турбулентного движений бумажной массы предлагается использовать реологическую характеристику, содержащую после прямолинейного участка (при высоких скоростях сдвига) криволинейную часть, характеризующую турбулентное течение.

На рис. 1 показаны реологические характеристики волокнистых суспензий концентрацией 6 и 5 г/л соответственно, полученные на ротационном вискозиметре, конструкция которого и методика проведения исследований подробно изложены в работе [2].

Реологическая характеристика (кривая 1) бумажной массы (содержащей 50 % древесной массы степенью помола 78...79 °ШР, 25 % сульфитной беленой и 25 % сульфатной беленой целлюлоз степенью помола 18...20 °ШР) представляет собой обычную реологическую кривую, имеющую аномальную часть «*аб*», соответствующую структурным преобразованиям в суспензии, прямолинейный участок «*бв*» диспергированного режима течения, а также криволинейный участок «*вг*», определяющий начало турбулентного течения суспензии. Кривая 2 является полной реологической характеристикой суспензии беленой сульфитной целлюлозы концентрацией 5 г/л, отличающейся от кривой 1 меньшими аномальными свойствами и наступлением турбулентного режима течения при более низких скоростях сдвига.

С учетом того, что в зазоре вискозиметра существует достаточно однородное поле осредненных скоростей сдвига и напряжений, полные касательные напряжения трения τ_{xy} для турбулентного потока представляем формулой [1]: