

изводстве беленой сульфитной целлюлозы / Л.А. Миловидова, Г.В. Комарова, А.Ф.Троянская и др. // Совершенствование развития сульфит-целлюлозного производства: Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. совещ., Краснокамск.- М., 1989. -С. 42-43. [11]. Хаджаева С.Г., Макова Л.И., Зорина А.И. Отбелка сульфитной целлюлозы с использованием двуокиси хлора // Совершенствование технологии производства сульфитной и сульфатной целлюлозы: Сб. науч. тр. ВНИИБ.- Л., 1988.- С.91-96. [12]. Черняева Г.Н., Долгодворова С.Я., Бондаренко С.М. Экстрактивные вещества березы. - Красноярск, 1986.- 124 с. [13]. Grundelius R., Mitchell K.A., Rankin J.P. High chlorine dioxide substitution at stora forest industries Ltd //Pulp and Paper Canada.- 1991.- Vol. 92, № 4.- P. 43-46.

Поступила 9 марта 1995 г.

УДК 674.815-41

Л. П. КОВРИЖНЫХ, А И. БЕЙЛЬ

С.-Петербургская лесотехническая академия
Институт химии древесины (г. Рига)

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ЛСТ И КАРБАМИДА

Приведены результаты математического моделирования процесса поликонденсации лигнокарбамидного связующего, правильность разработанной модели доказана близкой сходимостью данных, полученных экспериментально и при моделировании на ПЭВМ IBM – PC/AT.

The results of mathematical modelling of polycondensation process of lignocarbamide binder are presented. The validity of the elaborated model is proved by the close data convergence obtained through experiment and modelling on IBM – PC/AT.

Лигносulfонаты активно используют в различных композициях с фенолоформальдегидными смолами для замены части фенола. Многочисленные попытки использовать их при синтезе лигнокарбамидных смол были в основном неудачны. Трудность заключается в проведении процесса поликонденсации полимеров различной химической природы. Хотя известно, что в определенных условиях лигнины могут взаимодействовать с формальдегидом и аминогруппами карбамидных смол [5, 11]. Интерес к проблеме синтеза лигнокарбамидных смол объясняется тем, что использование лигносulfонатов может значительно расширить сырьевую базу связующих для древесностружечных плит, снизить их себестоимость и уменьшить токсичность материала. Учитывая большие потенциальные возможности промышленности древесных плит как потребителя значительных объемов полимер-

ных связующих, можно ожидать значительного экологического эффекта от снижения сброса сульфитных щелоков в водоемы.

Основные исследования по использованию лигносульфонатов в качестве самостоятельного связующего для древесных плит проводятся на полупирическом уровне из-за недостаточного теоретического обоснования механизма полимеризации лигносульфонатов.

Задачи наших исследований – моделирование основных реакций процесса поликонденсации лигнокарбамидных связующих с участием модифицированных лигносульфонатов (ЛС); определение кинетических характеристик элементарных реакций модифицированных ЛС, происходящих при синтезе лигнокарбамидного связующего; управление с помощью разработанной математической модели процессом синтеза лигнокарбамидного связующего.

Проведенные на кафедре древесных пластиков и плит С.-Петербургской лесотехнической академии работы показали целесообразности введения ЛС в предконденсат, полученный в соответствии с технологическим регламентом для карбамидной смолы марки КФ-МТ-15 [10]. ЛС добавляли в предконденсат взамен 50 % дополнительной порции карбамида на заключительной стадии синтеза связующего. Применяли лигносульфонат натрия Архангельского ЦБК. С целью повысить химическую активность ЛС были обработаны гидроксидом натрия до pH 7 при температуре $T = 20 \dots 90$ °С и продолжительности $\tau = 10 \dots 60$ мин, поскольку в условиях мягкого щелочного гидролиза при повышенной температуре в ЛС проходят окислительно-деструкционные процессы, приводящие к гидролитической фрагментации макромолекул [4, 8]. Было установлено (рис. 1), что в нейтрализованных ЛС при повышении температуры обработки до 70 °С увеличивается содержание фенольных гидроксильных и карбоксильных

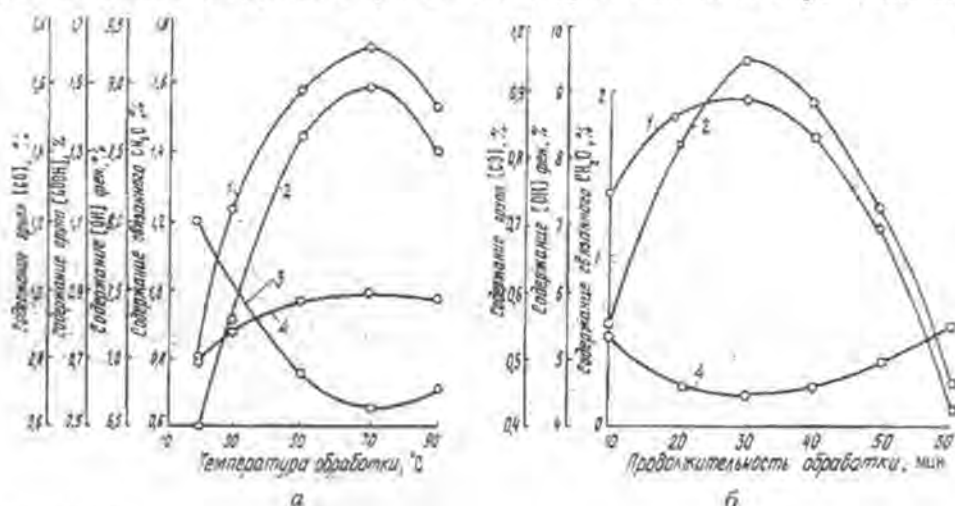


Рис. 1. Изменение содержания связанного формальдегида (1) и функциональных групп (2 – 4) в ЛС (pH 7) при различных условиях обработки: а – $\tau = \text{const} = 30$ мин; б – $T = \text{const} = 70$ °С; 1 – связанный формальдегид; 2 – фенольные ОН-группы; 3 – карбонильные группы; 4 – карбоксильные группы

групп, что объясняется частичной фрагментацией макромолекул ЛС за счет разрыва алкил-арильных связей. ЛС, подвергнутые щелочному гидролизу, обрабатывали избыточным количеством формальдегида и определяли степень связывания его ЛС. Содержание фенольных ОН-групп определяли методом высокочастотного потенциометрического титрования [3], карбонильные группы – оксимированием, карбоксильные группы – хемосорбцией [6].

Результаты эксперимента показали, что при термообработке нейтрализованных ЛС в течение 30 мин при 70 °С наблюдается наибольшая степень связывания формальдегида, которая составляет в данных условиях 2 % против 0,8 % для исходных (необработанных) ЛС (рис. 1). Содержание связанного формальдегида в ЛС определяли по разности между введенным и непрореагировавшим количеством CH_2O потенциометрическим титрованием солянокислым гидроксиламином [1]. Дальнейшее увеличение продолжительности обработки не приводит к повышению реакционной способности ЛС по отношению к формальдегиду.

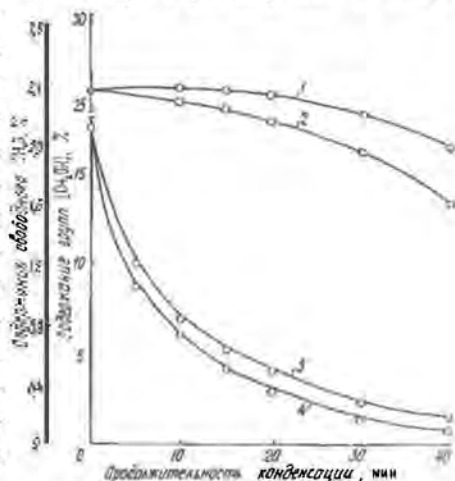
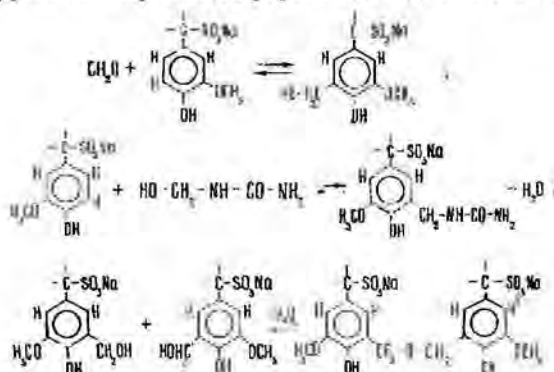
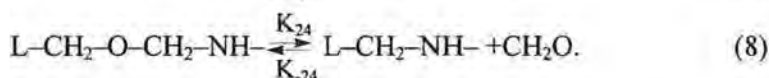
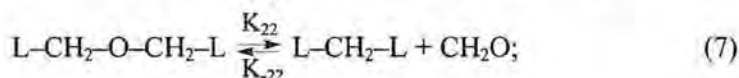
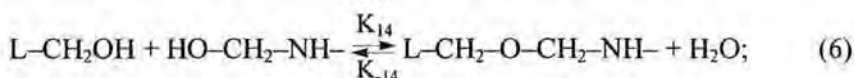
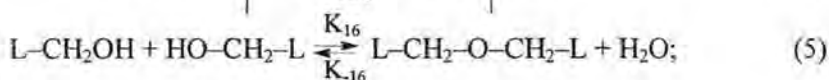
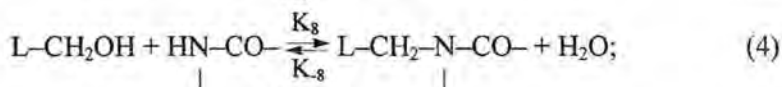
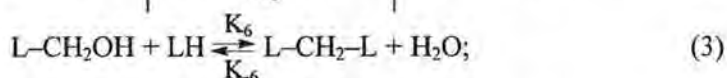
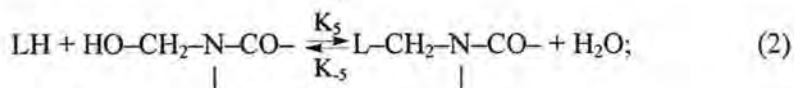
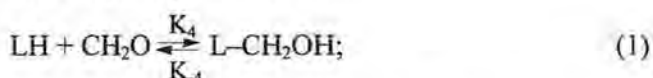


Рис. 2. Изменение содержания метилольных групп (1, 2) и свободного формальдегида (3, 4) на заключительной стадии синтеза кабамидного связующего: 1, 3 – смола КФ-МТ-15; 2, 4 – лигнокарбамидное связующее

Методами формальной кинетики определены кинетические характеристики суммарных процессов с участием метилольных групп и свободного формальдегида на заключительной стадии синтеза связующего с ЛС, а также контрольной смолы КФ-МТ-15 (рис. 2). На этой стадии синтеза лигнокарбамидного связующего при введении карбамида и ЛС в карбаминоформальдегидный предконденсат, кроме известных реакций поликонденсации различных метилолпроизводных карбамида, а также карбамида с оставшимся в системе свободным формальдегидом [2], проходят реакции взаимодействия формальдегида с ЛС, метилолпроизводных ЛС между собой и с метилольными группами карбаминоформальдегидного олигомера [11, 12]:



Кинетическая схема реакций с участием ЛС:



Здесь LH – лигносульфанат в H-форме.

На основе анализа экспериментальных данных и схем основных химических реакций, проходящих на заключительной стадии синтеза лигнокарбамидного связующего с участием ЛС, разработана математическая модель на ПЭВМ типа IBM-PC/AT [9]. Получена система дифференциальных уравнений, описывающая реакции взаимодействия формальдегида с различными группами модифицированных ЛС и промежуточными продуктами синтеза карбамидоформальдегидного олигомера. Для реакций метилольных групп и формальдегида с участием ЛС имеем

$$\begin{aligned} \frac{d[-\text{CH}_2\text{OH}]}{dt} = & -\text{K}_5[-\text{CH}_2\text{OH}-\underset{\text{L}}{\text{N}}-\text{CO}-][\text{LH}] + \text{K}_{-5}[\text{H}_2\text{O}][\text{L}-\underset{\text{L}}{\text{CH}_2}-\text{N}-] - \\ & -\text{K}_6[\text{L}-\text{CH}_2\text{OH}][\text{LH}] + \text{K}_{-6}[\text{L}-\text{CH}_2-\text{L}][\text{H}_2\text{O}] - \text{K}_8[\text{L}-\text{CH}_2\text{OH}][\text{HN}-\underset{\text{L}}{\text{CO}}-] + \\ & + \text{K}_{-8}[\text{L}-\underset{\text{L}}{\text{CH}_2}-\text{N}-\text{CO}-][\text{H}_2\text{O}] - \text{K}_{16}[\text{L}-\text{CH}_2\text{OH}]^2 + \\ & + \text{K}_{-16}[\text{L}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{L}][\text{H}_2\text{O}] - \text{K}_{14}[\text{L}-\text{CH}_2\text{OH}][-\text{CH}_2\text{OH}] + \\ & + \text{K}_{-14}[\text{L}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-][\text{H}_2\text{O}]; \\ \frac{d[\text{CH}_2\text{O}]}{dt} = & -\text{K}_4[\text{CH}_2\text{O}][\text{LH}] + \text{K}_{-4}[\text{L}-\text{CH}_2\text{OH}]. \end{aligned}$$

В расчетах использовали обычный алгоритм Адамса для решения системы дифференциальных уравнений [7]. Необходимо было представить

правые части уравнений для условий, задать численные значения коэффициентов и начальные значения концентрации соответствующих веществ: $[-CH_2OH]$ и $[CH_2O]$ получены экспериментально, $[LH]$ заданы исходя их условий эксперимента, концентрации продуктов реакции взаимодействия лигносульфонатов ($[-CH_2-]$, $[L-CH_2-L]$, $[L-CH_2OH]$, $[L-CH_2-N-CO-]$) приняты равными 0.

С учетом реакций не только ЛС и их производных, но и карбамида, его метиллолпроизводных и формальдегида получены система из 21 дифференциального уравнения первого порядка и решена на ПЭВМ IBM-PC/AT.

Работоспособность предложенной модели была проверена на экспериментальном материале, который не использовали при ее создании (рис. 3). Полученные результаты показали хорошую корреляцию между расчетными и экспериментальными данными (коэффициент корреляции 0,994).

Определенные при решении системы дифференциальных уравнений значения констант скорости отдельных реакций с участием ЛС и их производных показали, что процесс сополиконденсации метиллолпроизводных ЛС с карбамидоформальдегидным олигомером проходит во много раз быстрее, чем самих ЛС (см. таблицу). Анализ результатов математического моделирования заключительной стадии синтеза

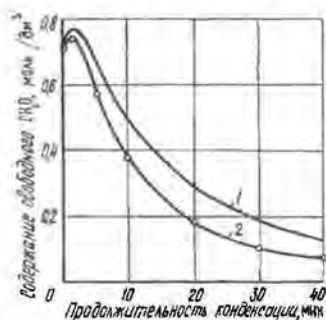


Рис. 3. Изменение содержания свободного формальдегида на заключительной стадии синтеза лигнокарбамидного связующего: 1 — зависимость, полученная при моделировании на IBM-PC/AT; 2 — экспериментальная зависимость

Уравнение реакции	Константа скорости реакции	
	Обозначение	Численное значение константы, $дм^3/моль \cdot мин$
$LH + CH_2O$	K_4	0,160
$LH + HO-CH_2-N-CO-$ 	K_{-4}	0,004
	K_5	0,040
	K_{-5}	0,003
$L-CH_2OH + LH$	K_6	0,280
$L-CH_2OH + HN-CO-$ 	K_{-6}	0,001
	K_8	0,250
	K_{-8}	0,001
$L-CH_2OH + HO-CH_2-L$	K_{16}	0,160
$L-CH_2OH + HO-CH_2-NH$ 	K_{-16}	0,041
	K_{14}	0,140
	K_{-14}	0,130
$L-CH_2-O-CH_2-L$	K_{22}	0,130
$L-CH_2-O-CH_2-NH-$	K_{-22}	0,001
	K_{24}	0,120
	K_{-24}	0,001

лигнокарбамидного связующего позволил определить направление модификации ЛС с целью получить реакционноспособное связующее с более высокой клеящей способностью для древесностружечных плит различного целевого назначения со сниженной токсичностью.

Применение предварительно гидроксиметилированных ЛС при синтезе лигнокарбамидного связующего позволило заменить весь карбамид на заключительной стадии синтеза карбамидной смолы КФ-МТ-15 на ЛС.

Кроме того, разработанная математическая модель может быть использована для прогнозирования токсичности лигнокарбамидных смол с изменением входных параметров изучаемой системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Анализ конденсационных полимеров / Л. С. Калинина, М. А. Моторина, Н. И. Никитина, Н. А. Хачапуридзе. - М.: Химия, 1984.- 296 с. [2]. Виршпа З., Бжезинский Я. Аминопласты.- М.: Химия, 1973.- 344 с. [3]. Власова Е. Г., Медведева Л. Н., Власова Н. В. Раздельное определение фенольных гидроксильных групп и свободного фенола в фенолоформальдегидных олигомерах методом высокочастотного титрования // Современные методы аналитического контроля на промышленных предприятиях: Материалы симпоз.- М., 1991.- С. 79-82. [4]. Закис Г.Ф., Мекша В.М., Ринка Л.А. Взаимодействие лигнина с растворами гидроксида натрия при комнатной температуре // Химия древесины. - 1987.- № 3.- С. 46-54. [5]. Закис Г.Ф., Нейберте Б. Я., Мекша М. В. Аминопроизводные лигнинов//Химия древесины.- 1991.- № 4.- С. 3-21. [6]. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных.- Рига: Зинатне, 1987.- 230 с. [7]. Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров.- М.: Химия, 1978.- 368 с. [8]. Сапотницкий С.А. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков.- М.: Лесн. пром-сть, 1989.- 360 с. [9]. Силинг М.И. Поликонденсация. Физико-химические основы и математическое моделирование.- М: Химия, 1988.- 256 с. [10]. Эльберт А.А., Предеина Н.И., Коврижных Л.П. Использование модифицированных лигносульфонатов при синтезе карбамидных смол // Лесн. журн. - 1993.- № 1.- С.88-90.- (Изв. высш. учеб. заведений). [11]. Lignosulfonate polymerization - effect of cross-linking agents / A.M. Bialski, H. Bradford., N.G.Lewis., C.E. Luthe // J.Appl. Polymer Sci. - 1986.- 31.- С.1363-1372. [12]. Wotten A.L., Sellers T., Paridah Md. Tahir. Reaction of formaldehyde with lignin//Forest Products J. - 1988.- 38, N 6.- P.45-46.

Поступила 5 февраля 1996 г.