

Здесь  $a$  — радиус волокна, м;  
 $h$  — длина базиса, м;  
 $m$  — число скруток.

Относительная деформация

$$\varepsilon_3 = \frac{\sqrt{4\pi^2 m^2 a^2 + h^2} - h}{h} \approx \frac{2\pi^2 m^2 a^2}{h^2}, \quad (5)$$

а сила разрыва

$$f_p = f_{p_0} \left( 1 - \frac{n}{\varepsilon_0} \frac{2\pi^2 m^2 a^2}{h^2} \right). \quad (6)$$

Это выражение можно переписать в виде

$$f_p = f_{p_0} \left( 1 - \frac{m^2}{m_{кр}^2} \right), \quad (7)$$

где  $m_{кр}$  — критическое число скруток, при достижении которого волокно разрывается без растяжения.

Были проведены расчеты по определению критического числа скруток, при достижении которого волокно разрывается без растяжения. Расчетные критические числа скруток составили для волокон целлюлозы: из лиственничной ранней древесины — 10—11, из лиственничной поздней древесины — 10—11, из сосновой ранней древесины — 10—11, из сосновой поздней древесины — 11—12, марки НС-2 — 10—11, марки Э-1 — 13. Экспериментальные данные по определению критического числа скруток волокон близки к расчетным и составили 9—10, после чего волокно разрывалось.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Денисенко В. П., Третицкий М. И. Корреляционный анализ в целлюлозно-бумажном производстве.— М.: Лесн. пром-сть, 1968.— 152 с. [2]. Кларк Д. Технология целлюлозы.— М.: Лесн. пром-сть, 1983.— 456 с. [3]. Фролов М. В. Структурная механика бумаги.— М.: Лесн. пром-сть, 1982.— 270 с. [4]. Page D. H. The collapse behavior of pulp fibers // *Tappi*.— 1967.— V. 50, N 9.— P. 449—455. [5]. Perez M., Kallmes O. The role fiber curl in paper properties. Part X of series on the structure of paper // *Tappi*.— 1965.— V. 48, N.10.— P. 601—606. [6]. Twisting energy of holocellulos fibers / R. E. Mark, J. Thorpe, A. J. Angello и др. // *J. Polymer science*.— 1971.— V. 7, N 36.— P. 177—195.

Поступила 24 октября 1988 г.

УДК 674.815-41

### КОМПОЗИЦИОННОЕ КАРБАМИДОФЕНОЛЬНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ ДЛЯ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ ПОНИЖЕННОЙ ТОКСИЧНОСТИ

И. А. ГАМОВА, Н. С. ТИМЕ, Л. И. ЛИХАЧЕВА, А. А. ЭЛЬБЕРТ

Ленинградская лесотехническая академия

Среди разнообразных способов снижения токсичности древесностружечных плит (ДСП), описанных в литературе [3, 7, 8], обращает на себя внимание большое количество исследований, направленных на модификацию карбамидоформальдегидной смолы соединениями, которые способствуют уменьшению содержания свободного формальдегида в смоле, а также увеличению устойчивости смолы к термогидролитическому воздействию. К таким соединениям относятся изоцианаты, альбумин, меламино- и фенолоформальдегидные смолы. Известно также,

что при получении древесных пластиков эффективно применять совместное связующее на основе карбаминоформальдегидных олигомеров и продуктов начальной конденсации фенола и формальдегида — фенолоспиртов [1, 2].

Нами разработано композиционное карбаминоформальдегидное связующее для ДСП, содержащее карбаминоформальдегидную смолу и фенолоспирты в соотношении 80 : 20. Изучали стойкость композиционного связующего к термогидролитическому воздействию, влияние композиционного связующего на выделение формальдегида из образцов ДСП, а также на их долговечность.

В качестве объекта исследования были взяты карбаминоформальдегидная смола КФ-МТ, карбаминоформальдегидная смола с пониженным содержанием свободного формальдегида КФ-НП, меламиноформальдегидная смола марки «Сломелам» и композиционное связующее, состоящее из смолы КФ-МТ и фенолоспиртов при их массовом соотношении 80 : 20.

Препараты образцов готовили следующим образом. В чашки Петри диаметром 8 см помещали смолу в количестве 10 г, содержащую хлорид аммония, высушивали в вакуумном шкафу при 40 °С, измельчали, просеивали через сито с диаметром ячеек 0,5 мм, после чего подвергали обработке при 100 и 160 °С. Термогидролитическую устойчивость определяли по количеству формальдегида, выделяющегося при кипячении в воде, с последующей отгонкой воды (содержащей формальдегид) толуолом, для чего использовали установку для определения воды в полимерах по Дину-старку [5].

Формальдегид, выделяющийся из образцов ДСП, определяли на этой же установке (размеры анализируемых образцов 10 × 10 мм), а также по методу [9]. Модуль сдвига пленок карбаминоформальдегидной смолы рассчитывали по резонансной частоте крутильных колебаний, определенной в звуковом диапазоне от 50 до 800 Гц на приборе УРОМС [4]. Для получения пленок карбаминоформальдегидной смолы использовали в качестве основы микалентную бумагу, которую пропитывали 50 %-м раствором смолы, высушивали на воздухе, а затем обрабатывали при 100, 130 и 160 °С.

Долговечность ДСП оценивали по результатам ускоренного старения, проведенного по методу СТВ [6], после первого цикла испытаний.

Таблица 1

## Сравнение термогидролитической устойчивости различных смол

Связующее	Количество формальдегида, выделяющегося после термогидролитического воздействия, %			
	из олигомера, отвержденного при температуре, °С			из образца ДСП*
	40 (контроль)	100	160	
КФ-МТ	2,36	2,10	0,32	0,110
КФ-НП	2,63	2,56	0,41	0,075
Меламиноформальдегидная смола	1,90	0,94	0,16	0,110
Композиционное связующее	4,24	4,27	1,58	0,095

\* Содержание связующего в плите составляло 10 % от массы абс. сухой стружки.

Как свидетельствуют данные табл. 1, выделение формальдегида из препаратов смол, отвержденных при 160 °С, значительно меньше, чем после отверждения их при 100 °С.

При определении термогидролитической устойчивости отвержденных олигомеров количество формальдегида, перешедшее в воду, очевидно, состоит из количества, выделившегося в результате углубления поликонденсации и оставшегося в структуре отвержденной смолы, а также из количества, отщепляющегося при термогидролитическом разрушении образцов (источником являются метилольные и метилэнэфир-

ные группы). Разделить вклад отдельно каждого источника в определяемое количество формальдегида на данном этапе работы не удалось.

Для определения влияния различных смол на токсичность плит были изготовлены однослойные ДСП, образцы которых были проанализированы по предложенной методике нахождения термогидролитической устойчивости смол (табл. 1). Как свидетельствуют данные, прямой зависимости между термогидролитической устойчивостью смол и количеством выделившегося из образцов плит формальдегида нами не было замечено. Так, плита, содержащая термогидролитически устойчивую меламиноформальдегидную смолу, выделяет такое же количество формальдегида, что и на карбамидоформальдегидной смоле, несмотря на то, что образец отвержденной меламиноформальдегидной смолы выделяет формальдегида в 2 раза меньше, чем карбамидоформальдегидной смолы при термогидролитическом разрушении. Образец композиционного связующего, отвержденного при 100 °С, при термогидролитическом воздействии выделяет формальдегида в 4 раза больше, однако плита, содержащая композиционное связующее, выделяет формальдегида в 1,5 раза меньше, чем контрольная. Следовательно, при анализе препаратов отвержденных смол и образцов плит, изготовленных на их основе, по одной и той же методике обнаруживаются различные закономерности в выделении формальдегида.

Была оценена токсичность изготовленных плит перфораторным методом, а также по ускоренному методу WKI (выдержка при 60 °С в течение 4 ч). Данные представлены в табл. 2. Анализ их также подтверждает вывод о том, что нет прямой зависимости между термогидролитической устойчивостью отвержденной смолы и токсичностью готовых плит, определяемой принятыми методами (т. е. не более чем через 6 дней после изготовления плит).

Таблица 2

## Свойства ДСП на основе различных связующих

Связующее	Показатели физико-механических свойств			Токсичность плит, мг СН <sub>2</sub> O/100 г плиты	
	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Предел прочности при изгибе, МПа	Набухание, %	WKI (4 ч 60 °С)	«Перфоратор»
КФ-МТ	644	28,4	29,8	18,24	47,5
КФ-НП	661	29,0	31,9	12,76	40,1
Меламиноформальдегидная смола	655	29,4	19,2	13,13	39,5
Композиционное связующее (температура прессования 160°)	638	22,2	32,3	11,93	33,7
Композиционное связующее (температура прессования 180°)	637	22,9	32,0	11,73	30,1

Плиты на основе термогидролитически устойчивой меламиноформальдегидной смолы выделяют такое же количество формальдегида, что и на основе малотоксичной смолы КФ-НП; это на 20 % меньше, чем выделение формальдегида из контрольных плит. Применение композиционного связующего снижает выделение формальдегида из плит на 30 %, несмотря на то, что из отвержденного образца композиционного связующего экстрагируется кипящей водой большее количество формальдегида, чем из карбамидо- и особенно меламиноформальдегидного олигомеров. Обнаружена связь между термогидролитической устойчивостью образца плиты и токсичностью плит, оцененной стандартным методом (табл. 1 и 2). Предложенную методику определения термо-

гидролитической устойчивости карбаминоформальдегидных смол, очевидно, можно использовать в дальнейших исследованиях как экспресс-метод сравнительной оценки токсичности плит.

Следовательно, композиционное связующее в сравнении с другими примененными олигомерами позволяет направить снижения токсичности в исследовательских работах заключаются в снижении мольного отношения карбамид: формальдегид и введении меламина в карбаминоформальдегидные смолы наравне с поисками новых отверждающих систем.

Очевидно, композиционное связующее отличается по своим свойствам от входящих в его состав компонентов. Различная реакционная способность промежуточных соединений КФС при ее отверждении и компонентов композиционного связующего связана с количеством выделяющегося формальдегида и структурой отвержденного олигомера.

Особенность отвержденного композиционного связующего состоит в том, что свойства структуры, приобретенной при низких температурах, остаются стабильными и мало изменяются при повышении температуры до 160 °С. Изменение динамического модуля сдвига образцов отвержденных смол (табл. 3) также свидетельствует о том, что число поперечных связей в единице объема композиционного связующего мало изменяется с увеличением температуры отверждения.

Таблица 3

Связующее	Модуль сдвига $G \cdot 10^8$ Н/м <sup>2</sup> образцов, обработанных при температуре, °С		
	20	100	160
КФ-МТ	8,8	10,4	—
КФ-НП	6,6	6,8	7,5
Меламиноформальдегидная смола	5,5	6,9	8,4
Композиционное связующее	7,8	8,2	8,3

Эту особенность необходимо, по-видимому, изучать, углубляя преимущества предлагаемого связующего, в условиях его отверждения во внутренних слоях ДСП.

Для отверждения композиционного связующего применяли различного вида катализаторы: толуолсульфокислоту в сочетании с хлоридом аммония; окислительно-восстановительную систему, содержащую пиросульфат аммония и персульфат калия; персульфат аммония совместно с хлоридом аммония. Была достигнута необходимая продолжительность отверждения при 100 °С, при этом сохраняли необходимую жизнеспособность.

Таблица 4

Показатели физико-механических свойств и токсичности трехслойных ДСП с различными связующими

Состав связующего		Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Прочность при изгибе, МПа	Разбухание, %	Токсичность, мг/100 г, ВКГ (40 °С, 24 ч)
Внутренний слой	Наружный слой				
КФ-МТ	КФ-МТ	775	31,3	36,7	47,6
»	Композиционное связующее	790	28,6	36,1	50,0
Композиционное связующее	КФ-МТ	790	33,6	29,9	31,9

Токсичность плит, определяемая нами экспресс-методом при поставлении данных в процессе работы, была определена в окончательном варианте по методу WKI при выдержке образцов при 40 °С в течение 24 ч. В табл. 4 приведены данные, полученные при испытании трехслойных плит, содержащих различные добавки в наружных и внутренних слоях. Как свидетельствуют данные, введение композиционного связующего во внутренний слой позволяет получать плиты, не уступающие по физико-механическим свойствам контрольным; токсичность при этом снижается на 30...35 % (табл. 4).

Определяли устойчивость к старению плит, изготовленных с использованием композиционного связующего. Поскольку на динамику уменьшения прочности в процессе циклических испытаний наибольшее влияние оказывает первый цикл влажностно-тепловой обработки, то устойчивость к старению оценивали по изменению прочностных свойств плит.

Таблица 5

## Влияние ускоренного старения на свойства ДСП

Связующее	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Прочность при изгибе, МПа		Потеря прочности, %
		до испытания на долговечность	после 1 цикла испытания	
Карбамидоформальдегидная смола	689	31,8	7,5	77
Композиционное связующее	690	31,0	13,4	56,7

Как свидетельствуют данные табл. 5, ДСП, содержащие композиционное связующее, значительно превосходят плиты на карбамидоформальдегидной смоле по устойчивости к старению.

Таким образом, применение композиционного карбамидофенольного связующего позволяет снизить токсичность плит на 30 %, а также вдвое повысить их стойкость при разрушении в условиях ускоренного старения после первого цикла испытаний.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1]. А. с. 1130495 СССР. Способ изготовления древесного пластика из измельченной древесины и связующего / И. А. Гамова, Т. С. Коромылова, С. Д. Каменков (СССР).— Бюл. № 47 // Открытия. Изобретения.— 1984.— № 47. [2]. Гамова И. А., Каменков С. Д. Совмещенные олигомеры в технологии древесных композиционных материалов: Обзор, информ.— М.: ВНИИПИЭИлеспром, 1987.— (Плиты и фанера, вып. 4).— 48 с. [3]. Доронин Ю. Г., Кондратьев В. П. Карбамидоформальдегидные смолы для производства малотоксичных древесностружечных плит: Обзор, информ.— М.: ВНИИПИЭИлеспром, 1987.— 36 с. [4]. Ерыхов Б. П. Неразрушающие методы исследования целлюлозно-бумажных материалов.— М.: Лесн. пром-сть, 1977.— 248 с. [5]. Калинина Л. С., Моторина М. А. Анализ конденсационных полимеров.— М.: Химия, 1984.— 296 с. [6]. Хрулев В. М., Мартынов К. Я. Долговечность древесностружечных плит.— М.: Лесн. пром-сть, 1977.— 45 с. [7]. Deppe H. J. Festing the resistance to gidrolysis of modified UR-Resins in wood-based panels // J. of Appl. Polym. Science: Appl. Polym. Symp.— 1984.— 40.— 40—41. [8]. Myers G. Effects of post-manufacture board treatments of formaldehyde emission; a literature review (1960—1984) // Forest Prod. J.— 1986.— 36, N 6.— 41—51. [9]. Roffaef E., Melhorn Z. Methode zur bustimmung der Formaldehudabgabe von Holzspanplatten // Holz und Kunststoff verberittung.— 1977.— N 10.— С. 769—777.

Поступила 29 апреля 1988 г.

УДК 630\*813.13

**СВОЙСТВА КИСЛОРОДНО-УКСУСНОКИСЛОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ***И. П. ДЕЙНЕКО, Н. Г. КОСТЮКЕВИЧ, Н. Ф. ИЗМАЙЛОВА*

Ленинградская лесотехническая академия

Исследования по делигнификации древесины органическими растворителями получили значительное развитие [1]. Применение кислорода как делигнифицирующего реагента в среде органических растворителей открывает возможность осуществления процесса варки при сравнительно мягких условиях [2].

Достаточно селективно делигнификация кислородом происходит при использовании в качестве основного компонента реакционной среды уксусной кислоты [3]. Уксусная кислота — распространенный и относительно дешевый продукт основного органического синтеза и лесохимии. Теплота ее испарения в три раза меньше, чем воды. Способы регенерации уксусной кислоты не представляют трудностей, так как хорошо разработаны и широко применяются в промышленности [8]. Растворимость кислорода в уксусной кислоте достаточно высока [6]. Однако условия делигнификации древесного комплекса водными растворами уксусной кислоты в отсутствие кислорода довольно жестки, а при получении целлюлозы из хвойных пород древесины при использовании этого растворителя возникают значительные трудности [7], хотя уксусная кислота — хороший растворитель лигнина [9].

Нами [3] установлена принципиальная возможность делигнификации древесины кислородом в водных растворах уксусной кислоты. Выяснено, что скорость растворения компонентов древесины зависит от содержания воды в реакционной смеси. Кривая растворения лигнина имеет характерный максимум при концентрации уксусной кислоты в растворе 70...80 %\*, а количество переходящих в раствор углеводов с увеличением содержания воды в смеси постепенно растет. Скорость окисления лигнина кислородом в водном растворе уксусной кислоты в довольно большом диапазоне концентраций значительно выше скорости растворения углеводов.

Настоящая работа посвящена изучению влияния концентрации уксусной кислоты, а также гидромодуля процесса на свойства целлюлозы, получаемой делигнификацией еловой древесины кислородом в водном растворе уксусной кислоты.

Был проведен ряд опытов по обработке технологической щепы кислородом в растворах уксусной кислоты разной концентрации. Исходя из результатов предварительных опытов [3], исследования проводили в области концентраций, близких к оптимальной (75...85 %-я уксусная кислота) [3].

Условия проведения процесса (температура обработки — 150 °С, гидромодуль — 10, начальное давление кислорода — 1,5 МПа) в этой серии опытов были идентичными, продолжительность же варки зависела от глубины окисления, которую определяли по количеству поглощенного в ходе процесса кислорода, т. е. по уменьшению его парциального давления. Поэтому содержание лигнина в целлюлозе и выход конечных продуктов окисления (оксида и диоксида углерода, определяемых согласно [4]) почти не изменились (табл. 1).

Как видно из приведенных в табл. 1 данных, с увеличением содержания воды в варочном растворе от 15 до 25 % продолжительность

\* Здесь и далее дана объемная доля основных компонентов варочного раствора.