

УДК 678.632:620.17

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ ЖИДКИХ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

© Е.А. Леонтьев, О.Г. Иванова

Leontiev E.A., Ivanova O.G. The Determination Of The Liquid Phenolformaldehyde Resins Moisture Content. In the article, a technique of the conclusion of equations for determining moisture content pitches on properties with the application of the method of moisture components is given. Methods of determining the liquid phenolformaldehyde resins moisture content on the basis of two or more measurements of the ultrasonic distribution velocity, dielectric permeability, index of refraction and pressure in the closed system during the reaction of the moisture contained in the product with calcium hydride are developed. For the developed methods, the outcome of the comparative and correlation analyses and measuring characteristics are given.

В производстве фенолоформальдегидных смол (ФФС) в реакционную смесь с разным сырьем вводятся разные количества влаги (в общем случае до 30 % объемн. и более), что в значительной степени влияет на условия протекания реакции поликонденсации; кроме того, в соответствии с химизмом реакции одному акту роста полимерной цепи соответствует одна молекула выделившейся воды, что дополнительно обводняет реакционную смесь. Таким образом, влажность является одним из основных показателей качества ФФС как в процессе производства (особенно на стадиях поликонденсации и сушки), так и на стадии товарного продукта. Следует также отметить, что влажность товарных смол определяет не только их технологические свойства в дальнейшей переработке, но и взаимоотношения типа "поставщик-потребитель".

В настоящее время влажность ФФС в процессе производства практически не определяют ввиду отсутствия методов и приборов; на стадии товарного продукта для определения влажности смол применяют лабораторные методы Дина-Старка (определение больших количеств воды) и Фишера (определение малых количеств воды), которые являются длительными, трудоемкими, требуют применения токсичных реактивов, обладают низкой воспроизводимостью результатов анализа и не пригодны для автоматического контроля влажности. Следовательно, в заводских условиях удобнее определять влажность ФФС путем измерения их физико-химических свойств.

С целью разработки экспрессного универсального метода определения влажности ( $w$ ) смол в результате предварительного исследования в качестве свойств были выбраны: скорость распространения ультразвука ( $v$ ), диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ), показатель преломле-

ния ( $n$ ) и давление ( $p$ ) в замкнутой системе при реакции влаги, содержащейся в продукте, с гидридом кальция. Для измерения  $w$  смол в качестве сравнительного был выбран метод Дина - Старка.

Для математического описания зависимости типа "состав-свойства", принимая во внимание многообразие реально действующих факторов и невозможность их точного учета, был выбран статистический метод исследования. В 20 пробах товарной ФФС марки ВРБ определяли: усредненное из трех результатов по методу Дина - Старка значение влажности ( $w_{д-с}$ ),  $v$  - методом акустического интерферометра [1],  $\epsilon$  - прибором типа Е12-1А,  $n$  - рефрактометром типа ИРФ-22 и  $p$  - микроманометром. Графический и регрессионный анализы показали, что корреляция между параметрами  $v$ ,  $\epsilon$ ,  $n$ ,  $p$  и влажностью смол  $w_{д-с}$  практически не наблюдается.

Для дополнительного извлечения информации о зависимостях типа "состав-свойство" был применен метод добавок влаги к пробе продукта, сущность которого состоит в следующем: к навеске смолы добавляли разные количества влаги и следили за изменением  $v$ ,  $\epsilon$ ,  $n$  и  $p$  в течение 2 часов. Полученные кривые показывают, что процесс растворения добавленной влаги в смоле идет с образованием и перераспределением агрегатов молекул на их основе в первые 3 - 18 минут после добавки влаги; чувствительность названных параметров к этому процессу различна. Анализ кривых позволил сформулировать рекомендации по методике измерения свойств. Так, измерение  $v$  можно производить через 18 мин после добавки влаги, измерение  $\epsilon$  - через 2 мин, измерение  $n$  - через 3 мин, измерение  $p$  - сразу же после перемешивания.

С учетом названных рекомендаций для каждой пробы смолы определяли  $v$ ,  $\epsilon$ ,  $n$  и  $p$  при добавках 3, 6 и 9 % объемн. воды. В результате для каждой пробы смолы в интервале разбавления методом наименьших квадратов получили линейное уравнение:

$$y = A + Bw, \quad (1)$$

где  $y$  - величина измеренного свойства;  
 $w = w_{Д-С} + \Delta w$  - сумма начальной и добавленной влажности.

Анализ уравнений вида (1) показал, что между коэффициентами  $A$  и  $B$  существует зависимость, которая в первом приближении также может быть представлена в линейном виде

$$A = a + bB, \quad (2)$$

где  $a$  и  $b$  - постоянные коэффициенты.

Подставляя уравнение (2) в (1), получим

$$w = \frac{y - a}{B} - b, \quad (3)$$

В случае одной добавки влаги уравнение (3) примет вид

$$w = \frac{(y_1 - a)D}{(y_2 - y_1)} - b, \quad (4)$$

где  $y_1$ ,  $y_2$  - соответственно значения параметра исходной пробы смолы и с добавкой влаги;  
 $D$  - диапазон разбавления.

В случае нескольких добавок коэффициент  $B$  в уравнении (3) определяется методом наименьших квадратов; при этом уравнение (3) преобразуется к виду

$$w = \frac{(y_1 - a)[k\sum w_i^2 - (\sum w_i)^2]}{k\sum w_i y_i - \sum w_i \sum y_i} - b, \quad (5)$$

где  $y_1$  - значение параметра смолы без добавки влаги;  $k$  - число измерений параметра смолы в процессе анализа;  $w_i$ ,  $y_i$  - соответствующие значения влажности и параметра смолы.

Используя уравнения (4) и (5), можно считать  $w$  ФФС по значениям  $v$ ,  $\epsilon$ ,  $n$ ,  $p$ . Эти уравнения были проверены в лабораторных и заводских условиях на новых партиях смол. При этом было установлено, что расхождения между результатами определения  $w$ , получен-

ными по уравнениям (4) и (5), незначительны, вследствие этого для практического использования рекомендуется применять уравнение (4); уравнение (5) можно использовать в спорных случаях как более надежное.

При расчете  $w$  смол с использованием уравнения (4) по значениям  $v$ ,  $\epsilon$ ,  $n$  и  $p$  были найдены среднеквадратичные ошибки определения  $w$ , которые соответственно составили 0,10; 0,11; 0,28; 0,43. Среднеквадратичная ошибка определения  $w$  смол методом Дина - Старка составляет 0,62. За наиболее вероятное значение  $w$  пробы смолы принимали средневзвешенное значение  $w_{вз}$ . Коэффициенты корреляции между  $w_{вз}$  и значениями  $w_v$ ,  $w_\epsilon$ ,  $w_n$ ,  $w_p$ ,  $w_{Д-С}$  соответственно равны 0,90; 0,94; 0,52; 0,46; 0,46. Нами был проведен также информационный анализ методов определения  $w$ ; его результаты совпадают с результатами корреляционного анализа. Время определения  $w$  по скорости распространения ультразвука с использованием уравнения (4) равно 20 мин, по диэлектрической проницаемости - 8 мин, по показателю преломления - 5 мин, по давлению - 5 мин, методом Дина - Старка - 2,5 часа.

При обеспечении пробоотбора некоторые из рассмотренных методов могут быть автоматизированы (например, с использованием автоматических рефрактометров для измерения разности показателей преломления) и использованы в системах регулирования  $w$  ФФС в процессе их производства.

Таким образом, в работе:

- приведена методика вывода уравнений для определения  $w$  смол на стадии товарного продукта по свойствам с применением метода добавок влаги;
- разработаны методы определения  $w$  жидких фенолоформальдегидных смол по двум или нескольким измерениям  $v$ ,  $\epsilon$ ,  $n$  или  $p$ ;
- приведены результаты сравнительного и корреляционного анализов разработанных методов;
- даны метрологические характеристики разработанных методов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бурундуков К.М., Лобанов А.М. Определение реологических свойств жидкостей методом акустического интерферометра // Акуст. ж. 1970. Т. 16. № 2. С. 30-32.

Поступила в редакцию 19 марта 1997 г.